JAN 22 1947

NEUE FOLGE · BAND 159 · HEFT 5—7

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 23. September 1941

INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Institut für organ.-chemische Forschung der Universität Stockholm.

Hans von Euler und Holger Nyström: Zur Kenntnis der Phenoplaste und Aminoplaste, I. Phenolalkohole und ihre Reaktion mit Aminen 121

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

G. V. Schulz: Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylcellulosen von Lachs und Grossmann (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, XI). Mit 3 Abbildungen 130

Arno Müller: Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von 4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol (Moschus-Keton) und 1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol 139

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie Breda, Holland.

H. L. Bredée: Über die Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$. 146

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

G. V. Schulz und F. Blaschke: Bemerkungen zu der voranstehenden Arbeit von H. L. Bredée 153

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen

Gefügelockerung, Dispergierungen,
Emulgierungen, Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung, Oxydationen usw.

Verlangen Sie Liste 40 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter - Bad Homburg

ferner: Taschenspektroskope . . . . . (Liste 40 MO 2)
Refraktometer . . . . . (Liste 40 MO 3)
Halbschatten-Polarimeter . . . . . (Liste 40 H)

864

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 159, Heft 5—7 23. September 1941

Mitteilung aus dem Institut für organ.-chemische Forschung der Universität Stockholm

Zur Kenntnis der Phenoplaste und Aminoplaste, I[1])

Phenolalkohole und ihre Reaktion mit Aminen[2])

Von **Hans von Euler** und **Holger Nyström**

(Eingegangen am 16. Juli 1941)

Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, bei welcher sich in saurer Lösung Novolake, in alkalischer Lösung Resole bilden, führt in beiden Fällen zu Phenolalkoholen, welche das Ausgangsmaterial für die bei 130—150° unter Druck verlaufenden Härtungsreaktionen bilden.

Die Bildung von Phenolalkoholen in alkalischer Lösung ist lange bekannt. Der Nachweis, daß bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd auch in saurer Lösung Phenolalkohole als Zwischenprodukte auftreten, ist am Beispiel des Xylenolalkohols an diesem Institut[3]) durch einige von A. O. Casperson ausgeführten Versuche, und zwar mittels der Blaufärbung der Phenolalkohole durch alkoholisches $FeCl_3$, erbracht worden.

Der Primärvorgang der Kondensation, die Phenolalkoholbildung, wird sehr wahrscheinlich eingeleitet durch die Reaktion des Formaldehyds mit dem Phenolhydroxyl unter Bildung eines Halbacetals. Der in dieser Weise aufgenommene

[1]) Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung sollte als Beitrag für die Staudinger-Festschrift erscheinen. Durch äußere Umstände hat sich die Veröffentlichung dieser dem Organisator und Herausgeber dieser Zeitschrift gewidmeten Arbeit verzögert.

[2]) Aus einem Vortrag, gehalten vor dem Bezirksverein Berlin des Vereins Deutscher Chemiker am 20. Mai 1941.

[3]) Euler u. v. Kispéczy, Z. physik. Chem. (A) 189, 109 Bodenstein-Festschrift (1941).

Formaldehyd wird dann in die Kern-o-Stellung verschoben und man kann in Betracht ziehen, daß der Eintritt in das Hydroxyl bzw. überhaupt in den vorhandenen Substituenten die Vorbedingung ist für den nachherigen Eintritt in den Benzolkern, ähnlich wie dies bei der Kolbeschen Salicylsäuresynthese der Fall ist.

Was die Härtung betrifft, auf welche wir hier nicht näher eingehen wollen, so ist die Frage, ob dabei unter Wasserabspaltung zwischen CH_2OH-Gruppen und Kernwasserstoffatomen Diphenylmethanderivate entstehen, wie Koebner[1]) und Barthel[2]) annahmen, oder ob der Vorgang in der Bildung von Dibenzyläthern besteht, in einer mit E. Adler ausgeführten Untersuchungsreihe an einigen Modellsubstanzen studiert, die Frage wurde dahin beantwortet, daß in Fällen, wo Kernkondensation und Ätherkondensation miteinander konkurrieren, die Bildung der Ätherbrücken die rascher verlaufende Reaktion ist.

Als dritte Härtungsreaktion wurde ein an p-Phenolalkoholen untersuchter Vorgang beschrieben[3]), eine Reaktion, welche Hultzsch[4]) gleichzeitig an den 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (Xylenolalkohol) studiert hatte, nämlich die intramolekulare Abspaltung von Wasser, welche unter intermediärer Bildung von o-Methylenchinon zu noch nicht näher bekannten Polymerisationsprodukten führt. Auch aus dem entsprechenden p-Phenolalkohol (4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol) entsteht Methylenchinon, das zu Stilben stabilisiert wird.

Weder die Mischkondensation in Systemen: Phenol-Formaldehyd-Amin noch die Härtungsvorgänge in Mischungen von Resolen und Aminen sind bisher systematisch untersucht worden. Versucht man die ersten Zwischenprodukte des Einbaues von Aminen in Phenolaldehydharze zu erfassen, so erbietet die Isolierung derselben aus Reaktionsmischungen, welche Phenol, Formaldehyd und Amine enthalten, nicht selten Schwierigkeiten, da oft harzige Produkte auftreten.

Wir haben deswegen unsere Aufgabe dadurch in Angriff genommen, daß wir zunächst die Kondensationsprodukte zwischen Phenolalkoholen und Aminen an einigen Beispielen, und zwar aus der aliphatischen und aus der aromatischen Reihe studiert haben.

Unter den Angaben über die Produkte aus Formaldehyd auf aliphatische Amine mag an die von Hölzer (Ber. dtsch. chem. Ges. 18)

[1]) Koebner, Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

[2]) Barthel, Diss. Leipzig (1936).

[3]) Euler, Adler u. Cedwall, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi 14A No. 14 (1941); Adler, Euler u. Cedwall, ebenda 15A No. 7 (1941).

[4]) Hultzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 898 (1941).

und von Lüdy (Wien. Sitzber. 118, 1889) dargestellte einfache Verbindung Methylenharnstoff erinnert werden. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Säureamide und Amidosäuren sind früher besonders aus biochemischen Gründen studiert worden. So wurde Methylen-Asparagin von Schiff[1]) und Trimethylen-Asparagin von Euler[2]) isoliert. Auch muß hier auf die Synthesen von Einhorn [Lieb. Ann. Chem. 343, 297 (1905)] verwiesen werden.

Was dann die Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine betrifft, so liegen viele ältere Angaben über diese Kondensationsprodukte vor. Eberhardt[3]) hatte schon 1894 das Methylen-Diphenyl-Diimid und den Übergang desselben in das isomere Diphenyl-Methanderivat beschrieben. Unter den wichtigeren Beiträgen zur Kenntnis dieser Produkte seien diejenigen von Eibner[4]), von Auwers[5]) sowie von Ullmann[6]) erwähnt..

Ein Methylenderivat einer aromatischen Aminosäure, nämlich der p-Aminobenzosäure, ist von Euler (a. a. O.) isoliert worden:

$$C_6H_4N(CH_2)CO_2H.$$

Mit sekundären Aminen hat v. Braun[7]) Dimethyl-diamino-diphenylmethane dargestellt, und zwar durch Einwirkung von 2 Mol Methylanilin auf 1 Mol Formaldehyd und etwa 1 Mol wäßrige Salzsäure während 10 Stunden bei 100°. Viel später haben Eisner und E. C. Wagner[8]) durch Kondensation von p-Toluidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung drei definierte mehrkernige Basen neben erheblichen Mengen Harz erhalten.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine entstehen also zunächst (abgesehen von Formaldehydanilin) Methylen-diphenylamine, aus welchen sich Diamino-diphenylmethane durch Umlagerung bilden.

In anderen Fällen tritt so leicht Verharzung ein, daß die Isolierung eines Zwischenproduktes nicht gelingt.

In diesem Zusammenhang seien Versuche kurz erwähnt, welche wir über die Einwirkung von Formaldehyd auf Tyrosin angestellt haben. Da die Phenolgruppe des Tyrosins zwei freie reaktionsfähige Stellen enthält, konnte erwartet werden, daß in das Tyrosin zwei Methylolgruppen eintreten. Diese Reaktion hat auch vermutlich statt, geht aber schnell weiter bis zur Harzbildung, welche auch schon Galeotti[9]) angibt. Wir haben das Kondensationsprodukt in folgender Weise

[1]) Schiff, Lieb. Ann. Chem. 310, 25 (1899).
[2]) Euler, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi F 1, 347 (1904).
[3]) Eberhardt u. Welter, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1804 (1894).
[4]) Eibner, Lieb. Ann. Chem. 302, 339 (1889).
[5]) Auwers, Lieb. Ann. Chem. 356, 124 (1907).
[6]) Ullmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1017 (1903).
[7]) Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2145 (1908).
[8]) J. Amer. chem. Soc. 56, 1938 (1934).
[9]) Galeotti, Biochem. Z. 53, 487 (1913).

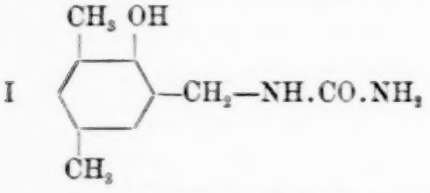
dargestellt: 1 Mol Tyrosin + 2 Mol Formaldehyd + 1 mol NaOH. Die Reaktionsmischung steht bei Zimmertemperatur 48 Stunden und wird danach mit HCl neutralisiert. Dabei fällt ein geleeartiges Produkt, welches nach 30 Minuten abfiltriert wird. Es wird mit abs. Alkohol und wasserfreiem Äther geloschen. Das Produkt ist unschmelzbar, Krystalle konnten nicht erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit hat auch die Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen (sogar in Phenol) verhindert. Auch das benzoylierte Produkt konnte nicht in krystallinischer Form isoliert werden. Das ursprüngliche Produkt war in Alkali leichter löslich als das benzoylierte, was zu erwarten war. Berechnet man den N-Gehalt für ein Produkt aus 1 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Tyrosin, so ergibt sich:

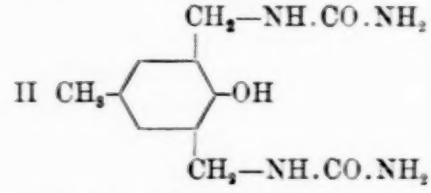
Ber. % N 7,73 Gef. % N 7,58 (nach van Slyke), 7,62 (Formoltitration)

A. Phenolalkohole und aliphatische Amine

Unter den aliphatischen Aminen kommen als Reaktionskomponenten sowohl nach wissenschaftlichen wie nach technischen Gesichtspunkten in erster Linie diejenigen in Betracht, welche selbst mit Formaldehyd Kunstharzprodukte liefern, also außer Carbamid[1]) andere Säureamide, ferner Aminosäure und Cyanamidderivate.

1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethylbenzol (asym. m-Xylenolalkohol) + Carbamid. In saurer Lösung entsteht beim Kochen in guter Ausbeute die Substanz I, welche 1 Mol Carbamid auf 1 Mol Xylenolalkohol enthält.



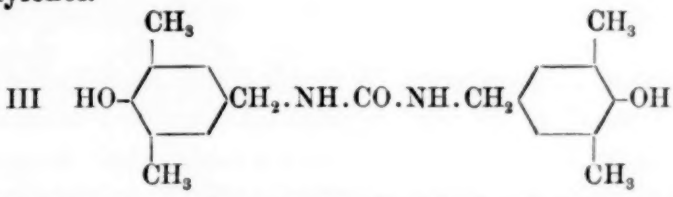


2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid. Beim Kochen einer Mischung aus p-Kresolalkohol und Harnstoff in saurer Lösung entstehen neben dem Ausgangsmaterial Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 210,5° (unkorr.) zeigen. Die Analyse ergibt unzweifelhaft die Zusammensetzung: 2 Mol Carbamid auf 1 Mol Kresolalkohol; Substanz II.

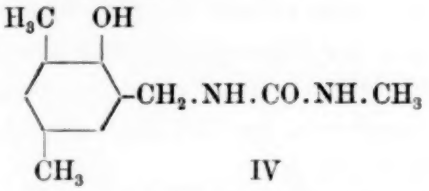
1-Oxy-4-oxymethyl-2,6-dimethylbenzol + Carbamid. Die Kondensation wurde in analoger Weise wie die der

[1]) Euler u. Nyström, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi 14B, No. 26 (1940).

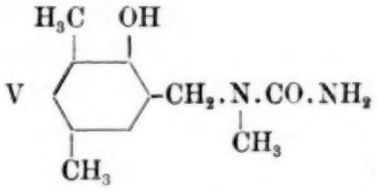
beiden eben genannten Substanzen durchgeführt. Die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Substanz III schmilzt bei 213° (unkorr.). Das Produkt enthält auf 1 Mol Carbamid 2 Mol Xylenol.



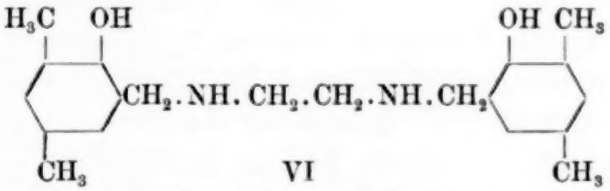
Methylcarbamid wurde kondensiert mit asym. m-Xylenolalkohol (1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethyl-benzol) in ganz analoger Weise wie Carbamid. Wir erhielten dabei ein Produkt, in welchem 1 Mol Xylenolalkohol mit 1 Mol Methylcarbamid in Reaktion getreten war. Der Schmelzpunkt der in Äther unlöslichen Substanz betrug 149,5° (unkorr.). Für diese Substanz kommen noch die folgenden beiden Formeln IV und V in Betracht.



IV

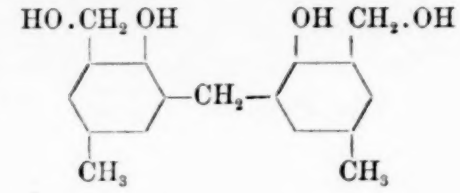


Aus 1 Mol bromwasserstoffsaurem Äthylendiamin und 2 Mol asym. Xylenolalkohol wurde beim Kochen in alkalischer Lösung ein Produkt erhalten, welches auf 1 Mol Äthylendiamin 2 Mol m-Xylenolalkoholreste enthielt. Die Substanz, aus Hexan und Äther umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 100° (unkorr.)



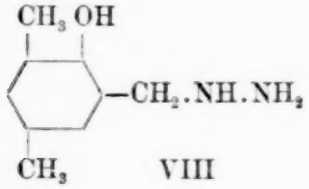
VI

Das gleiche Diamin wurde alkalisch mit 2,6-Oxymethyl-p-kresol kondensiert. Dabei bildete sich aber nicht das erwartete Kondensationsprodukt aus dem Dioxymethyl-p-kresol und dem Äthylendiamin, sondern es schied sich eine bereits bekannte Substanz ab, welcher die nachstehende Formel VII zukommt.

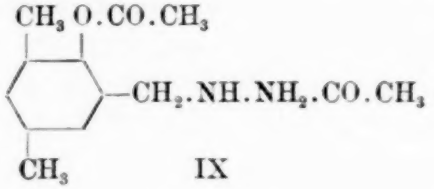
VII 

Auf dem angegebenen Weg ist die Substanz bisher nicht gewonnen worden, sie war dargestellt aus Di-p-kresol-methan; welches nach der Vorschrift von Lederer und Manasse mit Formaldehyd kondensiert wurde. Auf Kondensationen mit höheren aliphatischen Diaminen, insbesondere Hexamethylendiamin wollen wir bald zurückkommen.

Es hat sich gezeigt, daß die Kondensationen von Phenolalkoholen mit anderen Stoffen in mehreren Fällen durch Zwischenschaltung von Hydrazin durchgeführt werden können. Wir haben deswegen die Zwischenprodukte, welche hierbei auftreten, kennenlernen wollen. Durch Kondensation von 1 Mol m-Xylenolalkohol mit 5 Mol Hydrazinhydrat wurde durch Kochen teils ein Öl erhalten, welchem die Formel VIII zukommt. Es stellt das einfache Hydrazid des Xylenolalkohols dar. Durch Essigsäureanhydrid geht dasselbe in das Diacetylderivat, $C_{13}H_{18}O_3N_2$, Schmp. 162° (unkorr.) über.

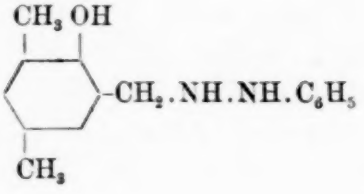


VIII



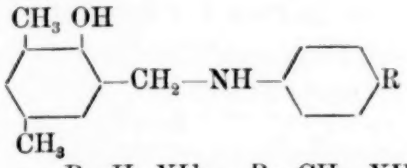
IX

Im Anschluß an den obigen Kondensationsversuch mit Hydrazin wurde Phenylhydrazin in entsprechender Weise mit Xylenolalkohol kondensiert. Der dabei entstehenden Substanz vom Schmp. 104° kommt der Analyse und dem Molekulargewicht zufolge folgende Formel X zu.

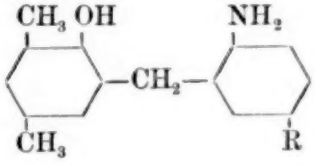
X 

B. Phenolalkohole + aromatische Amine[1])

Kondensiert man m-Xylenolalkohol in saurer Lösung mit Anilinchlorhydrat bei Siedetemperatur, so entsteht eine aus Alkohol und Hexan gut umkrystallisierbare Substanz vom Schmp. 85° (unkorr.). Eine analoge mit p-Toluidin durchgeführte Kondensation ergab ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 99° (unkorr.).



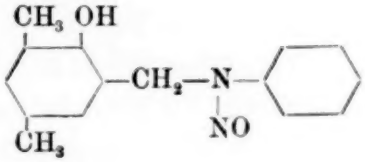
R=H, XIb R=CH_3, XIIb



Um zwischen den beiden für die genannten Produkte möglichen Konstitutionsformen zu unterscheiden, wurde die aus Anilin gewonnene Substanz mit salpetriger Säure behandelt, wobei entweder eine Nitroseverbindung oder die dem Amin entsprechende Oxyverbindung (durch Kochen des Diazoniumsalzes) entstehen mußte. Das dabei gebildete, aus Methanol umkrystallisierte Produkt vom Schmp. 118,5° war nach dem Ergebnis der Analyse ein Nitrosamin (Formel XIII).

Demgemäß kommen den Kondensationsprodukten die Formeln XIa und XIIa zu.

XIII



Beschreibung der Versuche

1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethylbenzol (asym. m-Xylenolalkohol) + Carbamid. 60 g Carbamid in 800 g Wasser werden mit 4,3 g des Xylenolalkohols versetzt. Die Mischung wird auf $p_H \sim 2$ angesäuert, dann 1 Stunde gekocht. Nach Einengen der Lösung auf 100 ccm und Abkühlen entsteht eine weiße Fällung, welche mit Wasser und Äther gewaschen wird. Ausbeute 80% d. Th. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz I schmilzt bei 192,5° (unkorr.).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 61,80	H 7,27	N 14,43
	Gef.	„ 61,85	„ 7,49	„ 13,92

[1]) Euler u. Nyström, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi 14 B, No. 26 (1940).

2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid. Die Mischung von 10 g p-Kresolalkohol + 100 g Carbamid in 200 ccm Wasser wird mit 50 ccm 4 n-HCl 20 Minuten lang gekocht. Die nach dem Erkalten entstehende weiße Fällung enthält zum großen Teil das Ausgangsmaterial. Die Mutterlauge scheidet nach 1—2 tägigem Stehen Krystalle aus. Dieselben werden mit Wasser, kaltem Alkohol und Äther gewaschen und zeigen nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 210,5 (unkorr.).

Preßversuch: 10 Teile des so erhaltenen Dicarbamid-Derivates (Subst. II) in 130 Teilen Wasser gelöst, wurden mit 10 Teilen 40%-igen Formaldehyds 15 Minuten lang bei $p_H = 8$ auf 100° gehalten. Neutralisation mit HCl und Zusatz von 25 Teilen Holzmehl. Getrocknet, pulvrisiert und 7 Minuten bei 135° gepreßt. Vollständige Schmelzung und Härtung der homogenen Masse.

$C_{10}H_{16}O_8N_4$	Ber. C 52,35	H 6,40	N 22,22	Mol.-Gew. 252,16
	Gef. „ 52,44	„ 6,56	„ 21,37	

1-Oxy-4-oxymethyl-2,6-dimethyl-benzol + Carbamid. Die Kondensation wurde in analoger Weise wie die der beiden eben genannten Substanzen durchgeführt. Die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Substanz III schmilzt bei 213° (unkorr.).

$C_{19}H_{24}O_3N_2$	Ber. C 69,47	H 7,31	N 8,54
	Gef. „ 68,59	„ 7,41	„ 8,49

asym. m-Xylenolalkohol + Methylcarbamid. 10 g Methylcarbamid und 2 g Methaxylenolalkohol werden nach Zusatz von 2,5 ccm 4 n-HCl 20 Minuten gekocht. Durch Filtration werden höhere Kondensationsprodukte entfernt. Beim Abkühlen fällt eine weitere weiße Substanz aus. Die Mutterlauge derselben ergibt ein krystallinisches Produkt, welches nur zum Teil in Äther löslich ist. Die in Äther unlösliche Substanz vom Schmp. 149,5° enthält 1 Mol Methylcarbamid auf 1 Mol Xylenolalkohol (Substanz IV und V).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 63,42	H 7,75	N 13,46
	Gef. „ 63,27	„ 7,73	„ 13,26

asym. Xylenolalkohol + Äthylendiamin-HBr. 1 Mol des Diaminhydrobromides und 2 Mol Xylenolalkohol werden mit 50 ccm 2 n-NaOH versetzt und 1 Stunde gekocht. Die Reaktionsmischung wird mit 25 ccm 4 n-HCl versetzt und abgekühlt. Nach Zugabe von Äther wird ausgeschüttelt. In der

Schicht zwischen dem Äther und der wäßrigen Lösung tritt eine Fällung auf, das Bromid der Substanz VI. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2 wird die entsprechende Base erhalten, welche aus Hexan und Äther umkrystallisiert den Schmp. 100° (unkorr.) zeigt.

$C_{20}H_{28}O_2N_2$	Ber. C 73,12	H 8,60	N 8,54	Mol.-Gew.	328,24
	Gef. „ 72,60	„ 8,85	„ 8,19	„	319

asym. m-Xylenolalkohol + Hydrazin. 1 Mol Xylenolalkohol wird in 5 Mol Hydrazinhydrat gelöst und 4 Stunden gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl aus, über demselben sammelt sich eine Schicht von Hydrazinhydrat. Das Öl, Substanz VIII, wird mehrmals mit Wasser gewaschen, und dann mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt, in welchem es sich löst. Nach Ansäuern mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure schüttelt man 20 Minuten, worauf nach Zusatz von Wasser die Substanz IX ausfällt. Dieselbe wird aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt bei 162° (unkorr.).

$C_{13}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 62,36	H 7,25	N 11,20	Mol.-Gew.	250,16
	Gef. „ 62,62	„ 7,35	„ 11,23	„	260

asym. m-Xylenolalkohol + Phenylhydrazin. 9 g Xylenolalkohol werden in 30 ccm Phenylhydrazin gelöst und 1 Stunde gekocht. Nach Abkühlen krystallisiert ein Produkt aus, welches nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther den Schmp. 104° (unkorr.) zeigt (Substanz X).

$C_{15}H_{18}ON_2$	Ber. C 74,33	H 7,49	N 11,57	Mol.-Gew.	242,16
	Gef. „ 74,41	„ 7,64	„ 12,13	„	249

Versuche zur Kondensation von Xylenolalkohol mit p-Aminophenol gestatteten nicht die Isolierung der primären Zwischenprodukte, da die Reaktion sofort bis zur Harzbildung weiterschritt. Das gesuchte Zwischenprodukt wurde deswegen dargestellt durch Einwirkung von 1 Mol Brommethylxylenol auf 2 Mol Aminophenol. Die beiden Substanzen werden in benzolischer Lösung 20 Minuten gekocht, worauf die Reaktionsmischung warm filtriert wird. Das Bromhydrat des Aminophenols wird dabei entfernt. Die benzolische Lösung wird auf etwa 50 ccm eingeengt und läßt im Kälteschrank eine Substanz ausfallen, welche sich als eine Mischung erwies aus zwei Kondensationsprodukten, von welchen das eine 1 Mol Aminophenol auf 1 Mol Xylenolalkohol enthielt, während das zweite eine Verbindung von 1 Mol Aminophenol mit 2 Mol Xylenolalkohol darstellt.

In einer folgenden Arbeit werden Kondensationen von Naphtholalkoholen mit Amiden und Aminen beschrieben.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylcellulosen von Lachs und Grossmann

(Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, XI) [1])

Von **G. V. Schulz**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juni 1941)

In einer vor etwa 2 Jahren veröffentlichen Arbeit [2]) berichten die oben genannten Autoren über osmotische Messungen an einer polymerhomologen Reihe von Triacetylcellulosen, deren Ergebnisse zum Teil von denen des Freiburger Laboratoriums abweichen. Gleichzeitig kritisieren sie eine früher vom Verfasser [3]) vorgeschlagene und seitdem vielfach angewandte Auswertungsmethode für osmotische Messungen. Da diese Arbeit bereits mehrfach in deutschen und ausländischen Zeitschriften erwähnt worden ist [4]), soll im folgenden kurz auf sie eingegangen werden.

Die Autoren sprechen ihren Messungen einen hohen Grad von Genauigkeit zu, eine Auffassung, die jedoch einer genauen

---

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen X: G. V. Schulz u. A. Dingler, J. prakt. Chem. [2] **158**, 136 (1941). Gleichzeitig 272. Miteilung über makromolekulare Verbindungen; 271. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941).

[2]) H. Lachs u. A. I. Grossmann, Bull. Akad. Polon. 3A **1939**, II, 220.

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[4]) K. H. Meyer, Kolloid-Z. **95**, 70 (1941); Helv. Chim. Acta **24**, 217 (1941); H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941).

Nachprüfung nicht stand hält. Um die Güte der Messungen beurteilen zu können, ist es zweckmäßig, sie graphisch aufzutragen. Das ist in Abb. 1 geschehen, und zwar wurde, wie es auch sonst bei osmotischen Messungen üblich ist, der reduzierte osmotische Druck p/c gegen die Konzentration aufgetragen (p = osmotischer Druck, c = Konzentration in g/Liter). Dabei ergibt sich nun, wie die Abb. 1 zeigt, ein völlig verworrenes Bild. Die Meßpunkte zwischen den Konzentrationen 6 und 8 liegen z. B. in einer ganz anderen Reihenfolge als den von

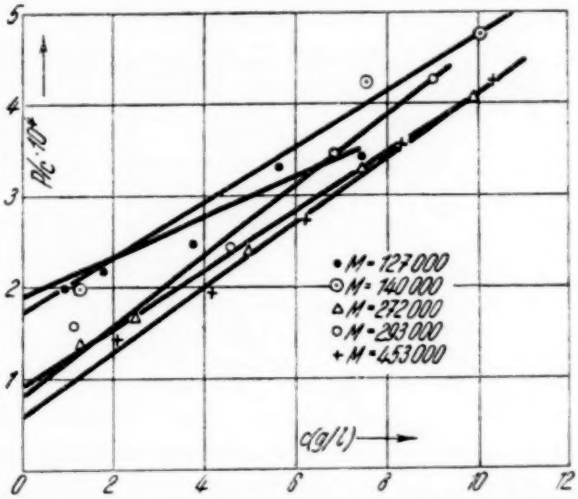


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke von Acethylcellulosen in Chloroform nach Lachs und Grossmann

Lachs und Grossmann angegebenen Molekulargewichten entspricht. Die ausgezogenen Linien der Abb. 1 sind nach den Angaben der Autoren gezeichnet.

Die zahlreichen Messungen des Freiburger Laboratoriums (vgl. Tab. 2) haben demgegenüber ausnahmslos zu dem Ergebnis geführt, daß die osmotischen Kurven von Stoffen, die der gleichen polymerhomologen Reihe angehören, sich nie überkreuzen, m. a. W. daß bei übereinstimmender Konzentration immer der Stoff mit dem höheren Molekulargewicht den niedrigeren osmotischen Druck hervorruft. Ein Beispiel hierfür sind die in Abb. 2 dargestellten Messungen von Staudinger und Daumiller[1]) an Acetylcellulosen, die das typische Bild einer polymerhomologen Reihe ergeben. Eine Gegenüberstellung der

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Lieb. Ann. Chem. 529, 219 (1937).

beiden Abbildungen läßt mit überraschender Deutlichkeit den Unterschied zwischen einer einwandfreien und einer fehlerhaften Meßserie erkennen.

Man könnte zunächst vermuten, daß die Überschneidungen in den Meßreihen von Lachs und Grossmann durch einen wechselnden Acetylgehalt der verschiedenen Präparate zustande kommen. Jedoch ist das sehr unwahrscheinlich, da die von den Autoren angewandte Acetylierungsmethode zu vollständig acetylierten Produkten führt [1]). Man kommt also zu dem Schluß,

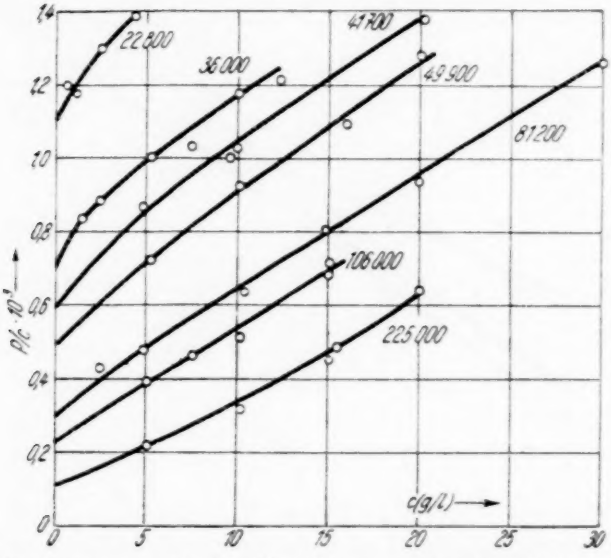


Abb. 2. Reduzierte osmotische Drucke von Acetylcellulosen in Chloroform nach Staudinger und Daumiller

daß die osmotischen Bestimmungen mit starken systematischen Versuchsfehlern behaftet sind.

Über die Art der Versuchsfehler können natürlich nur Vermutungen angestellt werden, da uns die entsprechenden Einzelheiten der experimentellen Methodik nicht zugänglich sind. Ein von den Autoren zweifellos unterschätzter Fehler kommt dadurch zustande, daß über Nacht im Thermostaten die Rührung abgestellt wurde, so daß örtliche Temperaturschwankungen von bis zu 0,6° auftraten. Hierdurch wird eine einwandfreie Gleichgewichtseinstellung stark gestört und u. U. ganz verhindert. Ist z. B. über Nacht die Temperatur zu hoch, so muß wegen des Thermometereffektes eine gewisse Flüssigkeits-

[1]) H. Lachs u. J. Kronmann, Kolloid-Z. 79, 91 (1937).

menge austreten, so daß sich nach Einstellung der Rührung und der daraufhin erfolgten Abkühlung zu wenig Flüssigkeit im Steigrohr befindet. Der Meniscus muß sich jetzt neu einstellen; wenn aber diese Einstellung bis zum Abend, wenn die Störung wieder einsetzt, nicht beendet ist (wie sich z. B. aus Tab. II, S. 209 ergibt), dann besteht überhaupt keine Möglichkeit dafür, daß das Gleichgewicht jemals erreicht wird.

Betrachtet man die Einstellungskurven der Abb. 2 (S. 210) der Arbeit von Lachs und Grossmann, so erkennt man weiter, daß diese vielfach durch ein Maximum gehen. Die Autoren vermuten selbst, daß dies eine Folge der Diffusion von Anteilen niederen Molekulargewichtes durch die Membran sei, die jedoch sehr geringfügig sein soll. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Einfluß der Diffusion im allgemeinen stark unterschätzt wird. Falls Diffusion der gelösten Substanz durch die Membran eintritt, ist die Gleichgewichtseinstellung wesentlich stärker als proportional dem diffundierten Anteil gestört, so daß selbst sehr geringfügige diffundierende Mengen zu erstaunlich großen Fehlern führen[1]).

Schließlich sei noch ein möglicher Fehler erwähnt, auf den kürzlich Staudinger und Eder hinwiesen[2]). Bei Verwendung von Collodiumsäckchen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß der Osmometerinhalt nicht völlig konstant ist. Wenn auch nur eine sehr geringe Plastizität der Säckchenwand vorliegt, wird die Gleichgewichtseinstellung ähnlich wie bei Diffusion durch die Wand gestört. Es kann dann eine scheinbare Gleichgewichtseinstellung geben (wenn nämlich die Einströmungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels der plastischen Dehnung gerade die Waage hält), die weit unter dem wirklichen Wert des osmotischen Druckes liegt[3]). Es werden daher in neuerer Zeit überwiegend Osmometer mit festem Rauminhalt angewandt[4]).

---

[1]) G. Tammann, Z. physik. Chem. **9**, 97 (1892); W. W. Lepeschkin, ebenda (A) **186**, 180 (1940); ferner unveröffentlichte Messungen von E. Husemann.

[2]) H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941).

[3]) Neuere Versuche von E. Husemann zeigten, daß bei Diffusion durch die Membran sehr leicht derartige falsche Gleichgewichte auftreten können (unveröffentlicht).

[4]) G. V. Schulz, a. a. O.; Carter u. Record, J. chem. Soc. 1939, 661.

Jedenfalls ergeben die Versuche, wie Abb. 1 zeigt, ein derart verworrenes Bild[1]), welches auch mit den zahlreichen sonst bekannten Messungen durchaus im Widerspruch steht, daß — gleichgültig, welcher Art die eigentlichen Versuchsfehler sind — die Versuchsresultate als nicht einwandfrei bezeichnet werden müssen.

Die Auswertung der Messungen geschieht bei Lachs und Grossmann nach der von Wo. Ostwald[2]) angegebenen Gleichung

$$p = a c^2 + b c, \tag{1}$$

wobei

$$b = R T/M \tag{2}$$

ist. Die Ermittelung der Konstanten a und b geschieht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Hierzu ist zu sagen, daß bei der starken Streuung der Meßpunkte eine wirkliche Kontrolle der Gleichung (1) nicht möglich ist, auch können selbstverständlich die oben charakterisierten systematischen Versuchsfehler durch keine Rechenmethode beseitigt werden.

Lachs und Grossmann greifen ferner die vom Verfasser angegebene Auswertungsmethode für osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an, so daß hierauf noch kurz eingegangen sei. Die Methode geht von der Vorstellung aus, daß die gelöste Substanz einen Teil des Lösungsmittels bindet bzw. daß die gelösten Moleküle einen bestimmten von Lösungsmittel erfüllten Raum für sich beanspruchen. An Stelle der van't Hoffschen Gleichung gilt dann für den osmotischen Druck

$$p = \frac{R T c}{M} \frac{1}{1 - c s}, \tag{3}$$

worin s das „spezifische Wirkungsvolumen" ist (bezogen auf 1 g der gelösten Substanz). Es zeigte sich nun, daß zwischen s und p die von (3) unabhängige Beziehung

$$s = (k/p)^{1/\nu} \tag{4}$$

gilt, so daß man bei Kenntnis der Konstanten k und ν nach der Gleichung

---

[1]) Es ist bemerkenswert, daß K. H. Meyer (a. a. O.) diese Arbeit als „sehr sorgfältig" bzw. „un travail approfondi" bezeichnet.

[2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

$$M = \frac{RTc}{p} \cdot \frac{1}{1 - c\,(k/p)^{1/\nu}} \tag{5}$$

Molekulargewichte aus osmotischen Drucken ausrechnen kann.

Wesentlich für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe für ein bestimmtes Lösungsmittel die Konstanten k und ν unabhängig vom Molekulargewicht sind. Die gerade bei sehr hochmolekularen Produkten völlig unsichere Extrapolationsmethode kann also bei Anwendung von Gleichung (5) vermieden werden. Die Kenntnis der Konstanten k und ν kann man sich leicht an verhältnismäßig niedermolekularen Gliedern der zu untersuchenden polymerhomologen Reihe verschaffen, bei denen man mit einiger Sicherheit das Molekulargewicht durch Extrapolation bestimmen kann. Man rechnet dann zunächst nach der aus (3) folgenden Gleichung

$$s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{p\,M} \tag{6}$$

den zu jedem p gehörenden s-Wert aus. Trägt man dann im logarithmischen System s gegen p auf, so resultiert nach (4) eine Gerade mit der Neigung $1/\nu$, aus der man die Konstanten entnehmen kann (vgl. z. B. Abb. 3).

Wenn bei der Aufstellung der Gleichungen (3) bis (5) auch theoretische Überlegungen beteiligt waren, so ist deren experimentelle Gültigkeit jedoch nicht an diese gebunden. In den letzten Jahren sind diese Gleichungen an einem außerordentlich umfangreichen Material geprüft worden, wobei sich ergeben hat, daß sie für Stoffe, die eindeutig aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, eine fast universelle Gültigkeit besitzen [1]). Die Nachprüfung von Gleichung (5) geschieht zweckmäßig dadurch, daß man feststellt, ob die nach ihr berechneten Molekulargewichte konstant sind oder nicht. Lachs und Grossmann behaupten zwar, daß diese Kontrolle nicht sehr genau durchgeführt werden könnte. Diese Behauptung ist jedoch absolut unzutreffend. Die nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte sind gegen Veränderung der Konstanten sehr empfindlich, so daß sie sofort einen Gang mit der Konzentration zeigen, wenn man an Stelle der richtigen Konstanten mäßig abgeänderte nimmt. Wenn Gleichung (5) für eine polymer-

[1]) Vgl. Tab. 2.

homologe Reihe nicht gültig wäre, so wäre es zwar eventuell noch möglich, für einen Einzelvertreter der Reihe Konstanten zu finden, mit denen sich annähernd konzentrationsunabhängige Molekulargewichte ausrechnen ließen, jedoch würde beim Übergang zu einem anderen Vertreter der Reihe sofort ein Gang an den berechneten Molekulargewichten auftreten.

Um die Eindeutigkeit der nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte zu demonstrieren, sind in Tab. 1 zwei der Acetylcellulosen von Staudinger und Daumiller mit einer etwas veränderten $s(p)$-Funktion durchgerechnet. Die Ausrechnung der s-Werte nach Gleichung (3) ist etwas unbequem, weshalb man sich praktisch eines graphischen Verfahrens bedient. Man zeichnet zu diesem Zweck die $p(s)$-Funktion auf Logarithmenpapier, wobei sich nach Gleichung (4)

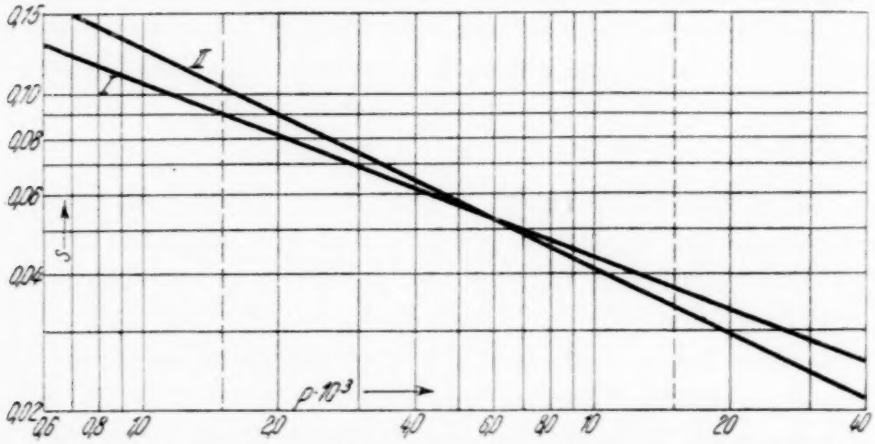


Abb. 3. Kurve I: $p(s)$-Funktion nach Staudinger und Daumiller. Kurve: abgeänderte Funktion (gültig für Nitrocellulosen in Aceton)

eine Gerade ergibt, und greift dann die zu den gemessenen osmotischen Drucken p gehörenden s-Werte an dieser Kurve ab. Zur Ausrechnung der Molekulargewichte sind diese s-Werte in Gleichung (3) einzusetzen[1]). In Abb. 3 ist die $s(p)$-Kurve von Staudinger und Daumiller als Kurve I aufgetragen. Die hiernach von Staudinger und Daumiller berechneten s-Werte und Molekulargewichte sind noch einmal in Tab. 1, Spalte 4 und 5 zusammengestellt.

Als Kurve II wurde eine etwas abgeänderte $s(p)$-Funktion in Abb. 3 eingetragen (es ist die für Nitrocellulosen in Aceton geltende Kurve). Die hiernach berechneten Werte für s und M befinden sich in der 6. und 7. Spalte der Tab. 1. Man sieht, daß hierbei ein sehr starker Gang in den Molekulargewichten auftritt, der die Anwendung von Glei-

[1]) Über die Meß- und Rechenmethoden zur Molekulargewichtsbestimmung, die in den letzten Jahren im Freiburger Laboratorium ausgebildet worden sind, vgl. G. V. Schulz, Fortschrittsberichte der Makromol. Chem. usw. 2, (1941) im Druck.

chung (5) unter diesen Umständen illusorisch macht[1]). Es geht hieraus wohl mit genügender Deutlichkeit hervor, daß eine Nichtgültigkeit der vom Verfasser angegebenen Funktionen (3) bis (5) sich sofort in einem Nichtübereinstimmen mit den Versuchsergebnissen bemerkbar macht, so daß einer Nachprüfung derselben keine Schwierigkeiten entgegenstehen.

Tabelle 1

Berechnung der Molekulargewichte von Acetylcellulosen nach der richtigen und einer abgeänderten $s(p)$-Funktion (Messungen von Staudinger und Daumiller)

c	$p.10^3$	RTc/p	Richtige $s(p)$-Funktion (Kurve I)		Abgeänderte $s(p)$-Funktion (Kurve II)	
			s	M	s	M
a) Fraktion eines technischen Produktes						
2,56	1,10	57 100	0,102	79 700	0,120	82 200
4,94	2,36	51 400	0,0737	82 200	0,082	86 200
10,42	6,65	38 500	0,0503	81 600	0,050	79 000
14,93	12,0	30 600	0,0415	77 400	0,040	76 000
20,00	18,75	26 300	0,0338	81 000	0,0305	67 500
30,00	38,0	19 400	0,0253	86 000	0,0268	56 000
30,40	40,1	18 600	0,0253	81 000	0,0210	51 500
b) Höhermolekulares, unfraktioniertes Produkt						
5,18	1,14	112 000	0,098	230 000	0,117	283 000
10,02	3,16	79 000	0,069	255 000	0,0715	280 000
15,2	6,90	54 500	0,0505	232 000	0,0490	211 000
15,52	7,60	50 000	0,049	210 000	0,0468	182 000
20,05	12,8	38 500	0,040	200 000	0,0368	147 000

Gleichung (5) hat sich bisher an den 14 Systemen als zutreffend erwiesen, die in der Tab. 2 zusammengestellt sind.

Bei nicht sehr hochmolekularen Stoffen, deren Molekulargewichte noch mit einiger Genauigkeit durch Extrapolation berechnet werden können, läßt sich ein Vergleich der beiden Methoden durchführen. Es zeigt sich dann, daß die durch Extrapolation und die nach Gleichung (5) berechneten Molekulargewichte nur geringe Abweichungen voneinander ergeben (um etwa $\pm 5\,\%$). Bemerkenswert ist jedoch, daß bei osmotischen Messungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln die nach (5) berechneten Molekulargewichte

[1]) Der geringfügige Gang einiger Molekulargewichte bei Staudinger u. Daumiller liegt innerhalb der Fehlergrenzen der osmotischen Messungen.

untereinander wesentlich besser übereinstimmen als die nach der Extrapolationsmethode[1]).

Tabelle 2

Zusammenstellung der Systeme, in denen bisher die Gültigkeit von Gleichung (5) bewiesen ist

Nr.	Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Molekulargewichte	Zitat
	a) Synthetische Stoffe			
1	Polystyrole	Toluol	68 500—850 000	[2])
2	Polyäthylenoxyde	Wasser	23 100— 88 500	[2])
3	Polyvinylacetate	Aceton	75 000—640 000	[3])
4	Polyvinylalkohole	Wasser	40 000— 70 000	[3])
5	Polyacrylsäure-methylester	Aceton	74 500—321 000	[3])
6	Polymethacrylsäure-methylester	„	13 350—640 000	[4])
7	Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat	Dioxan	66 000—116 000	[5])
	b) Naturstoffe und deren Derivate			
8	Nitrocellulosen	Aceton	50 100—443 000	[6])
9	Mannannitrate	„	12 600—427 000	[6])
10	Cellulosetriacetate	Chloroform	22 800—225 000	[7])
11	Licheninnitrate	Aceton	68 000—105 000	[8])
12	Äthyl-acetylcellulosen	Chloroform	23 400— 59 000	[9])
13	„	Benzol	43 000— 68 000	[9])
14	Salepmannan	Wasser	133 000—222 000	[6])

Durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen rechnen Lachs und Grossmann die K_m-Konstanten für Celluloseacetate aus und erhalten hierbei um etwa 40% niedrigere Werte als Staudinger und Daumiller. Da jedoch die Experimente der Autoren nicht einwandfrei sind, kann man diesem Ergebnis keine reelle Bedeutung zusprechen.

[1]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 241 (1940); H. Staudinger u. E. Husemann, Lieb. Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[3]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

[4]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda **158**, 136 (1941).

[5]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Lieb. Ann. Chem. **551**, 151 (1939).

[6]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 241 (1940).

[7]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Lieb. Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[8]) H. Staudinger u. B. Lantzsch, J. prakt. Chem. **156**, 65 (1940).

[9]) H. Staudinger u. F. Reineke, Lieb. Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von 4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol (Moschus-Keton) und 1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol

Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 17. Mai 1941)

Im Rahmen einer Arbeit über die Licht- und Alkalibeständigkeit der Nitroverbindungen „Moschus-Keton, Moschus-Ambrette, Moschus-Xylol und Moskène", wurden dieselben u. a. einer Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (im folgenden kurz „Dm" genannt) unterworfen.

Während diese Nitrokörper in saurer Lösung mit dem sogenannten „EM-Reagens"[1]) keine Reaktion zeigen, wird in alkalischer Lösung vom Moschus-Keton ein intensiv rotgelbes Kondensationsprodukt erhalten. Da die Reaktion sehr empfindlich ist (vgl. Versuchsteil), so eignet sie sich nicht nur zum qualitativen Nachweis des Moschus-Ketons, sondern auch zur quantitativen Bestimmung desselben[2]), sofern keine anderen mit „Dm" reagierende Bestandteile zugegen sind.

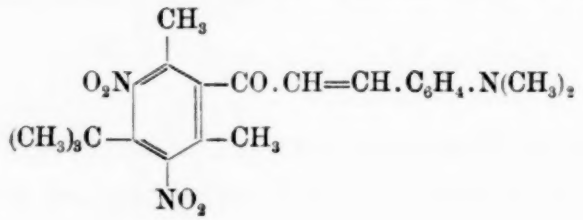
Dem aus Moschus-Keton und „Dm" dargestellten Farbstoff kann die folgende Struktur I zuerteilt werden.

Das nicht nitrierte Ausgangsprodukt, das ebenfalls mit „Dm" unter gleichen Bedingungen reagiert und dessen Kondensationsprodukt der Formel II entspricht, bildet sich merklich langsamer. Es besitzt eine mehr leuchtend grüngelbe Farbe

[1]) A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 233 (1938); **153**, 77 (1939); **156**, 179 (1940).

[2]) Hierfür eignet sich entweder die colorimetrische Methode oder auch unter Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Petroläther die gravimetrische Bestimmung.

und zeigt im Vergleich zur nitrierten Verbindung unter filtriertem Quarzlicht eine noch stärker leuchtend grüne Fluorescenz.

I 

II

Es ist hierbei bemerkenswert, daß die fluorescenzauslöschende Wirkung der NO_2-Gruppe nicht überwiegt, was auf große Elektronenbeweglichkeit in den Molekülen schließen läßt.

Diese beiden Farbstoffe gehören in die Klasse der von Rupe[1]), Pfeiffer und deren Mitarbeiter[2]) dargestellten und studierten interessanten Dimethylaminobenzalketone.

Als solche sind sie wie diese selbst, Farbstoffe, bilden aber mit Mineralsäuren farblose Salze, im Gegensatz zu den stark farbigen Salzen der basischen Farbstoffe der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-, Oxazinreihe usw.

Die Umwandlung der farbigen freien Farbstoffbase in die farblosen Salze wurde seinerzeit durch Übergang des dreiwertigen Stickstoffs der auxochromen Dimethylaminogruppe in fünfwertigen Stickstoff erklärt, z. B.

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH.CO.CH_3$$

III $$+ HCl \longrightarrow (CH_3)_2\overset{H}{\underset{Cl}{N}}{-}C_6H_4{-}CH{=}CH.CO.CH_3$$

Der von Rupe[1]) gegebene Hinweis, daß eine ganz besondere Kombination einer auxochromen und einer chromo-

---

[1]) H. Rupe u. Mitarb., Helv. chim. Acta **14**, 1340, 1355 (1931); **15**, 1321 (1932); **18**, 1395 (1935). Über das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen vgl. F. R. Stock, Diss., Basel 1936.

[2]) P. Pfeiffer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **441**, 228, 265 (1925); J. prakt. Chem. [2] **143**, 56 (1935).

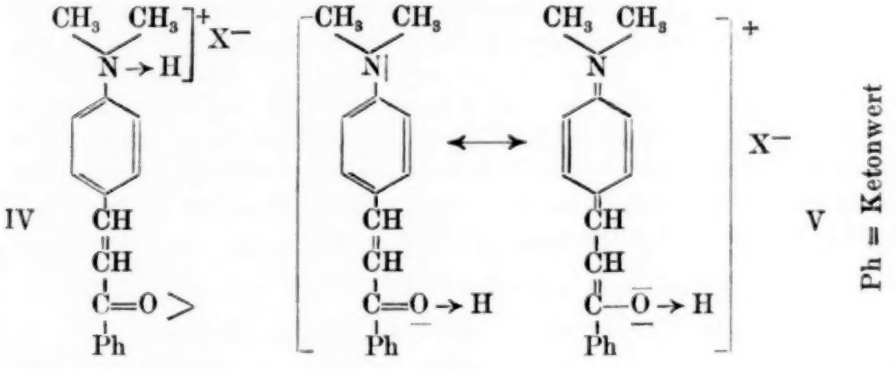
phoren Gruppe notwendig sei, um aus den farbigen Farbbasen farblose Salze zu liefern, findet durch die Rolle der elektromeren Einflüsse eine bessere Erklärung.

So übt die —$N(CH_3)_2$-Gruppe einen großen E-Effekt[1]) auf das Molekül aus und da der N ein einsames Elektronenpaar besitzt, so schickt er dieses in das mesomere System hinein (vgl. Formel IV und V).

Die Addition des Protons erfolgt also nicht, wie beispielsweise an dem von Pfeiffer und Kleu[2]) dargestellten Dimethylaminobenzalacetophenon am Carbonyl-Sauerstoff, sondern am N der Dimethylaminogruppe.

Hieraus folgt, daß die Elektronenpaare im ersteren in den von mir untersuchten Verbindungen für die „halochrome" Salzbildung nicht zur Verfügung stehen, sondern von dem stark als Elektronen-Akzeptor in Erscheinung tretenden nitrierten Benzolrest beeinflußt werden. — In der Tat werden ja auch vom Moschus-Keton mit starken Mineralsäuren keine farbigen Salze erhalten.

In der nicht nitrierten Verbindung ist die starke Akzeptorwirkung des Ketonrestes bedeutend abgeschwächt. — Werden beide Produkte in Eisessig gelöst und Mineralsäure hinzugegeben, so wird nicht wie bei dem nitrierten Körper die Lösung farblos, sondern deutlich hell rotorange. Aus der Intensität der Färbung ergibt sich allerdings, daß die Bildung der Salze (IV) von der Konstitution



[1]) Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

[2]) P. Pfeiffer u. H. Kleu, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1058, 1704 (1933).

weitaus überwiegt. Ob die Salze (V) im letzteren Falle „halochromer" Natur sind, kann zur Zeit nur vermutet werden[1].

Schließlich möge erwähnt werden, daß Michlers Keton und p-Nitrosodimethylanilin sich für die Kondensation mit Moschus-Keton nicht eignen.

Experimentelles

p-Dimethylaminobenzal-4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (p-Dimethylaminobenzal-Moschus-Keton)

2 g Moschus-Keton und 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 30 ccm Äthylalkohol warm gelöst und 10 ccm einer 4%-igen alkoholischen C_2H_5ONa-Lösung zugegeben. Unter intensiver Gelbfärbung des Gemisches schied sich beim Erkalten der größte Teil des Reaktionsproduktes aus. Nach 24 Stunden wurde dasselbe abgesaugt, mit kaltem Äthylalkohol gewaschen und mit etwa 40 ccm Alkohol aufgekocht. 12 Stunden später wurden die Krystalle vom Lösungsmittel getrennt, mit kaltem Alkohol abermals gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute etwa 2,5 g (Schmp. 203 bis 205°). Aus reichlichen Mengen Äthylalkohol noch zweimal umkrystallisiert, wurde die Verbindung in intensiv rötlichgelben Blättchen vom Schmp. 204,5—205,5° (korr.) erhalten. Die Krystalle waren praktisch geruch- und geschmacklos.

Das Produkt löste sich merklich in kaltem Äthyläther, Methyl- und Äthylalkohol; leicht in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Pyridin. Dagegen nahm Petroläther nur wenig davon auf. In Wasser war der Körper unlöslich; auch auf Zusatz von Schwefelsäure wurde keine Auflösung erzielt. In letzterer wird das Produkt momentan entfärbt und das weiße Sulfat beginnt sich auszuscheiden. Die Mischung in Wasser gegossen, läßt den ursprünglich gelben Farbstoff wiederkehren. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird ein völlig weißes, unlösliches Chlorhydrat erhalten. Das Verhalten in Eisessig wurde bereits eingangs erwähnt.

0,2156 g Subst.: 0,5115 g CO_2, 0,1224 g H_2O.

$C_{23}H_{27}N_3O_5$ (425,2)	Ber. C 64,91	H 6,40
	Gef. „ 64,71	„ 6,35

[1]) Wahrscheinlicher ist in diesem Fall die Bildung von

$$Ph.CO.CH_2.CH{=}C_6H_4{=}\overset{\cdot}{\underset{X}{N}}(CH_3)_2$$

Empfindlichkeit der Reaktion. 0,001 g Moschus-Keton in 10 ccm Äthylalkohol gelöst, gaben mit 0,1 g „Dm“ und 1 ccm einer alkoholischen 4%-igen C_2H_5ONa-Lösung nach 1 Stunde noch eine deutlich wahrnehmbare gelbgrüne Färbung, die sich nach weiteren 24 Stunden beträchtlich vertiefte.

Verhalten unter der Quecksilber-Quarzlampe. a) Ohne Filter. Das Produkt wurde etwa 4 Stunden dem vollen Quarzlicht ausgesetzt (Entfernung der Strahlungsquelle etwa 35 cm, Temperatur 45°). Während Moschus-Keton nach dieser Zeit bereits eine deutliche Bräunung aufwies, konnte am ersteren keine Veränderung wahrgenommen werden. Auch die alkoholische Lösung desselben wurde nicht verändert. b) Mit Filter. Die Krystalle zeigten an der Oberfläche eine deutlich grüne Fluorescenz, die besonders in alkoholischer Lösung, noch kräftiger in Eisessig in Erscheinung trat. Auf Zusatz von HCl verschwand dieselbe vollkommen.

p-Dimethylaminobenzal-1,3-Dimethyl-5-tertiär-acetophenon

4 g 1,3-Dimethyl-5-tertiär-acetophenon wurden mit 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 60 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 20 ccm einer alkoholischen 4%-igen C_2H_5ONa-Lösung versetzt. Da die Gelbfärbung des Gemisches nur allmählich zunahm und die Reaktion offenbar langsamer verlief, wurde 2 Tage das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen. Danach hatte sich ein mehr voluminöser krystallinischer Bodensatz gebildet. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade bis auf 30 ccm eingeengt. Nach 24 Stunden wurde alsdann die intensiv rötlichgelbe Masse mit 20 ccm Äthylalkohol verrieben und nach weiteren 12 Stunden abgetrennt, mit etwa 30 ccm kaltem Äthylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 6,5 g. Zwecks Reinigung und Abtrennung von gebildetem Na_2CO_3 wurde noch mehrere Male aus Alkohol umgelöst.

Nach dem langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde die leuchtend gelbgrüne Verbindung in schön ausgebildeten hexagonalen Krystallen erhalten, die weder einen Geruch noch Geschmack besaßen. Der Körper schmolz glatt bei 126,5° (korr.).

In Methyl- und Äthylalkohol war der Körper bedeutend leichter löslich als die nitrierte Verbindung. Sehr leicht war er löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Pyridin und Nitrobenzol. Wurden die alkoholischen und Eisessiglösungen mit Mineralsäure versetzt, so schlug die gelbgrüne Farbe in Hell-rotorange um.

0,2345 g Subst.: 0,7061 g CO_2, 0,1820 g H_2O.

$C_{23}H_{29}NO$ (335,2)	Ber.	C 82,41	H	8,72
	Gef.	„ 82,12	„	8,68

Verhalten unter der Quarzlampe. a) Ohne Filter. Nach mehrstündiger Bestrahlung wurde keine Veränderung wahrgenommen. b) Mit Filter. Sowohl die Krystalle, wie auch die Lösung fluorescierten mit stark gelbgrüner Farbe. Auf Zusatz von Mineralsäure völlige Auslöschung derselben.

Anhang

Notiz über den Ersatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd in der EM-Reaktion durch Michlers-Keton oder p-Nitrosodimethylanilin

Es war zu prüfen, ob Michlers-Keton bzw. p-Nitrosodimethylanilin vor dem p-Dimethylaminobenzaldehyd in der von mir aufgefundenen Reaktion[1]) zum Nachweis von Terpenchromogenen besondere Vorteile bieten.

Als Terpenchromogen wurde das auf das „EM-Reagens" empfindlich ansprechende β-Jonon gewählt.

Versuche mit Michlers-Keton

Lösungen

1. Michlers-Keton, 5%-ig in Eisessig
2. H_3PO_4 (D 1,85), 10%-ig in Eisessig
3. 0,3 g β-Jonon in 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) + 1 ccm (2)
4. 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1) + 1 ccm (2)
5. 0,3 g β-Jonon + 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1)
6. 5 ccm Eisessig + 0,5 ccm (1)

Beobachtete Färbungen

1. War stark gelb, mit rötl. Stich
2. Farblos
3. Schwach rötlich
4. Wie (3)
5. Hellgelb, später vertieft gelb, mit schwach rötl. Stich
6. Hellgelb, später ähnlich (5)

Geraniumöl, unter gleichen Bedingungen wie bei der EM-Reaktion geprüft, ergab keine nennenswerte Farbreaktion.

[1]) Vgl. A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 233 (1938).

Versuche mit p-Nitrosodimethylanilin

Diese an sich schon stark farbige Substanz löst sich in Eisessig mit schmutzig gelbgrüner Farbe. Wird eine solche Lösung mit β-Jonon und H_3PO_4 versetzt, so verfärbt sich das Gemisch nur sehr langsam rötlich. Ohne β-Jonon wird eine mehr gelbe Färbung erhalten.

Zusammenfassung. Die Versuche ergaben, daß weder Michlers-Keton noch p-Nitrosodimethylanilin als Ersatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd für den gedachten Zweck in Frage kommen.

Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, S.A., La Plaine-Genf (Schweiz).

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie Breda, Holland

Über die Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$

Von **H. L. Bredée**

(Eingegangen am 14. Juni 1941)

Schulz und Blaschke haben in einer Arbeit in dieser Zeitschrift[1]) kürzlich darauf hingewiesen, daß sogar in sehr kleinen Konzentrationen der Ausdruck η_{sp}/c konzentrationsabhängig ist, so daß für die Berechnung von Molekulargewichten aus Viscositätsmessungen nur der Grenzwert $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ in Betracht kommen darf. Sie leiten eine Viscositäts-Konzentrationsformel ab, aus der dieser, von ihnen „Viscositätszahl" genannte Grenzwert für sehr kleine Konzentrationen ermittelt werden kann.

Zu den Betrachtungen von Schulz und Blaschke möchten wir aber bemerken, daß es eine bekannte Tatsache ist, daß besonders bei sehr langgestreckten Hochpolymeren der Ausdruck η_{sp}/c stark konzentrationsempfindlich ist. In der Literatur findet man eine große Zahl Viscositätsgleichungen, welche eine dem Limeswert $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ proportionale Materialkonstante enthalten, und die aus Messungen bei höheren Konzentrationen diesen Wert zu berechnen gestatten. Eine eingehende kritische Übersicht über diese Viscositäts-Konzentrationsformeln haben vor einigen Jahren Bredée und de Booys[2]) gegeben.

Derartige Konstanten sind z. B. von Fikentscher und Mark (Solvatationsvolum), Sakurada (spez. Volumen der Kolloidteilchen), Kraemer und Lansing (intrinsic viscosity),

[1]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. [2] **158**, 130 (1941).

[2]) H. L. Bredée u. J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).

Philippoff und Hess (Anfangstangente $[\eta]$ der η_r-c-Kurve) angegeben worden[3]).

Besonders aber sei die sog. „Voluminosität bei unendlicher Verdünnung", V_0, von Bredée und de Booys[2]) hervorgehoben. Diese Konstante stellt das Verhältnis zwischen dem experimentell aus der Einsteinschen Formel sich ergebenden scheinbaren, hydrodynamisch wirksamen Volumen φ der dispergierten Teilchen und dem wirklichen Volumen c_v dieser Teilchen in trocknem Zustande dar (c_v in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung). Also: $\varphi = V_0 c_v$. Die Einsteinsche Formel $\eta_{sp} = 2{,}5\,\varphi = 2{,}5\,V_0 c_v$ kann für unendliche Verdünnung also geschrieben werden:

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_v} \right) = 2{,}5\,V_0\,, \tag{1}$$

worin c_v die Volumkonzentration in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung ist.

Der V_0-Wert ist dem Produkt $K_m.M$ von Staudinger proportional. V_0 umfaßt alle Abweichungen von der einfachen Einsteinschen Formel, sei es, daß dieselben durch wirkliche Solvatation oder durch eine längliche Teilchengestalt hervorgerufen werden. Houwink und Klaassens[4]) haben den Begriff der Voluminosität weiter verfeinert, indem sie an Stelle von V_0 das Produkt $D\,V_{0w}$ schreiben, worin D der Energiedissipationsfaktor und V_{0w} die wirkliche Voluminosität der Teilchen ist. Da aber die zusammensetzenden Teile der V_0 bis jetzt schwierig getrennt zu bestimmen sind, haben Houwink und Klaassens sich vorläufig noch der summierenden Schreibweise V_0 angeschlossen.

In Anbetracht der vielen bestehenden Konstanten, die dem $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$-Wert gleich oder proportional sind, scheint es uns überflüssig und unerwünscht, diesen Wert jetzt noch mit dem neuen Namen „Viscositätszahl" zu belegen.

Wir betrachten nun die von Schulz und Blaschke abgeleitete neue Viscositäts-Konzentrationsformel

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta\,\eta_{sp}}\,. \tag{2}$$

[3]) Für Literaturangaben vgl. Fußnote 2.

[4]) R. Houwink u. K. H. Klaassens, Kolloid-Z. 79, 138 (1937).

Wenn wir der Einfachheit halber $\lim(\eta_{sp}/c)$ als K_0 schreiben, läßt sich diese Formel wie folgt umändern:

$$(3)\qquad \begin{cases} K_0\, c = \dfrac{\eta_{sp}}{1 + K_\eta\, \eta_{sp}}, \\ \eta_{sp} = \dfrac{K_0\, c}{1 - K_\eta\, K_0\, c}, \\ \eta_r = 1 + \dfrac{K_0\, c}{1 - K_\eta\, K_0\, c}. \end{cases}$$

Fikentscher und Mark[5]) haben aber im Jahre 1929 folgende Formel gegeben:

$$(4)\qquad \eta_r = 1 + K\frac{b\,c}{1 - b\,c}$$

(b = Solvatationsvolumen).

Es zeigt sich, daß die Schulzsche Gleichung mit dieser alten Formel völlig identisch wird, wenn man $K_0 = K\,b$ und $K_\eta = 1/K$ setzt.

Später hat Sakurada[6]) dieselbe Formel in etwas anderer Notierung ebenfalls herangezogen (statt b schreibt er f oder q, das „spez. Volum der Teilchen").

Die Schulzsche Gleichung ist also eine andere Schreibart einer bekannten Viscositäts-Konzentrationsformel. Bei der sehr umfangreichen Viscositätsliteratur ist es durchaus möglich, daß Schulz und Blaschke diese Ähnlichkeit übersehen haben. Wie Bredée und de Booys zeigen konnten, ist diese Formel nur für ein sehr beschränktes Viscositätsgebiet gültig und verliert darüber hinaus bald ihre Brauchbarkeit. Von Schulz wird sie übrigens auch nur für kleine Konzentrationen verwendet.

In ihrer genannten Arbeit haben Bredée und de Booys eine Viscositäts-Konzentrationsformel abgeleitet, die die V_0 enthält und die für ein fast unbeschränktes Konzentrationsgebiet anwendbar ist. Sie lautet:

$$(5)\qquad \eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5}{6}\, V_0\, c_v\right)^6$$

c_v = Volumkonzentration in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung.

---

[5]) H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

[6]) I. Sakurada, Kolloid-Z. **63**, 311; **64**, 195 (1933); **82**, 345 (1938).

Bei der Prüfung dieser Formel für verschiedene Systeme hat sich ergeben, daß die mit ihrer Hilfe aus höheren Konzentrationen berechneten V_0-Werte für viele Substanzen, insbesondere für die natürlichen Hochpolymeren, innerhalb einer Konzentrationsreihe ausgezeichnet konstant bleiben. Daneben hat sich aber dargetan, daß für andere Substanzen die V_0-Werte in einer Meßreihe einen systematischen Gang aufweisen. Im allgemeinen ist bei runden und weniger gestreckten Teilchen die Viscositätszunahme bei Konzentrationserhöhung relativ stärker, als nach Formel (5) beschrieben wird; für sehr gestreckte Teilchen ist sie verhältnismäßig geringer. Diese gesetzmäßigen Abweichungen konnten durch Einführung eines Zusatzgliedes zu Formel (5), das eine zweite Konstante, den sog. viscosimetrischen Gestrecktheitsfaktor a enthält, aufgehoben werden. Durch geeignete Wahl des a-Wertes können die inkonstanten V_0-Werte aus Formel (5) (in der Folge V_0'-Werte genannt) in konstant bleibende V_0-Werte umgewandelt werden. Die vollständige Viscositäts-Konzentrationsformel, die also zwei Materialkonstanten enthält, lautet:

$$(6) \qquad \begin{cases} \text{a)} \quad \eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5}{6} V_0' c_v\right)^6, \\ \text{b)} \quad V_0 c_v = V_0' c_v (1 + V_0' c_v)^{a-1}. \end{cases}$$

Formel (5) ist also nur ein Sonderfall der allgemeinen Formel (6), für Teilchen mit dem Gestrecktheitsfaktor $a = 1$.

Für eine ausgedehnte Zahl kolloider Lösungen hat Formel 6 sich bis sehr hohen relativen Viscositäten ausgezeichnet bewährt[7]). Für Einzelheiten über den Zusammenhang zwischen den V_0- und a-Werten sei auf die ursprüngliche Literatur verwiesen.

Bei Anwendung dieser Formel auf einige der von Schulz und Blaschke an einer Reihe Polymethacrylsäure-methylester ausgeführten Viskositätmessungen erhalten wir die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate. Spalte 4 gibt die V_0'-Werte und Spalte 5 die daraus mit Hilfe der angegebenen a-Werte berechneten V_0-Werte. Für die V_0-Berechnung ist die Konzen-

[7]) H. L. Bredée u. J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); **91**, 39 (1940). — Weiter: W. Wehr, Kolloid-Z. **88**, 185, 290 (1939); W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940); **94**, 294 (1941).

Tabelle 1

Viscositätsdaten und Materialkonstanten von Polymethacrylsäuremethylester verschiedenen Molekulargewichtes

c g/Liter	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	V_0' nach Formel (6a)	V_0 nach Formel (6b)	$\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) \cdot 10^2$ nach Formel (1) (Br.—de B.)	nach Formel (2) (Sch.—Bl.)
				I. unfraktioniert		
				$a = 1{,}20$		
1,96	0,049	2,50	9,81	9,85	2,46	2,46
4,06	0,102	2,51	9,65	9,73	2,43	2,44
8,02	0,209	2,61	9,61	9,75	2,44	2,46
15,59	0,435	2,79	9,56	9,83	2,46	2,47
				II. unfraktioniert		
				$a = 1{,}25$		
0,647	0,053	8,19	32,1	32,2	8,05	8,06
1,33	0,113	8,50	32,5	32,9	8,22	8,22
2,73	0,234	8,57	31,4	32,0	8,00	8,01
5,20	0,480	9,23	31,2	32,4	8,10	8,07
				III. unfraktioniert		
				$a = 1{,}35$		
0,1865	0,049	26,3	103,0	103,7	25,9	25,9
0,3385	0,090	26,6	102,5	103,8	25,9	25,9
0,7073	0,194	27,4	101,5	103,9	26,0	25,9
1,480	0,425	28,7	98,5	103,3	25,8	25,8
				IV. unfraktioniert		
				$a = 1{,}40$		
0,1556	0,057	36,6	143,2	144,5	36,1	36,0
0,403	0,150	37,2	140,4	143,5	35,9	35,6
0,540	0,205	38,0	140,2	144,4	36,1	35,8
0,7345	0,284	38,7	139,0	144,5	36,1	35,65
1,280	0,540	42,2	140,0	149,0	37,2	36,0

tration in g/ccm-Lösung eingesetzt (das spez. Gewicht ist also gleich 1 gesetzt worden). Durch Multiplikation mit $^{2,5}/_{1000}$ bekommt man aus diesen V_0-Werten nach Formel (1) die Limeswerte $(\eta_{sp}/c)_{c \to 0}$, die in Tab. 1 in Spalte 6 aufgeführt sind. Diese müssen mit denen von Schulz und Blaschke (letzte Spalte) verglichen werden (Die Dividierung unserer Werte durch 1000 war nötig, da Schulz seine Konzentrationen in g/Liter gerechnet hat).

Die Limeswerte aus Spalte 6 bleiben innerhalb jeder Versuchsreihe sehr befriedigend konstant. Außerdem geben die

a-Werte einen zweiten Hinweis auf die zunehmende Gestrecktheit der Polymere. Für eine genaue Ermittelung der a-Werte sind die Konzentrationsreihen eigentlich zu kurz.

Über die Wahl zwischen den verschiedenen Formeln in der Praxis ist folgendes zu bemerken.

Die von Schulz und Blaschke benutzte Fikentscher-Mark-Sakuradasche Formel hat nur Gültigkeit für kleine Konzentrationen. Wenn man einmalig durch eine große Zahl Messungen an Konzentrationsreihen von mehreren Vertretern einer polymerhomologen Reihe die K_η- (oder K-) Konstanten ermittelt hat, reicht eine einzige Messung aus, um von unbekannten Gliedern einer Reihe den $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$-Wert zu bestimmen (wenn auch mehrere Messungen der Genauigkeit halber erwünscht sind).

Auf grundsätzlich ähnliche Weise kann mit der Formel von Bredée und de Booys gearbeitet werden. Wenn man für mehrere Glieder einer polymerhomologen Reihe die V_0- und die zugehörigen a-Werte bestimmt hat, kann man graphisch die Beziehung zwischen V_0 und a darstellen. Für ein unbekanntes Glied der Reihe kann man darauf aus einer einzigen Messung nach Formel (6a) V_0' berechnen, und hieraus mit dem der V_0-a-Kurve entnommenen a-Wert nach Formel (6b) den V_0-Wert ermitteln (man kann die Berechnung noch einmal wiederholen mit dem zur letzten V_0 gehörigen a-Wert, wodurch ein genauerer V_0-Wert erhalten wird).

Der geeignetste Weg ist aber, für eine unbekannte Substanz Messungen in verschiedenen Konzentrationen auszuführen und aus diesen ihre V_0 und a-Werte zu berechnen. Eine vorherige Bestimmung der Beziehung zwischen V_0 und a ist dann unnötig.

Der große Vorteil unserer Formel (6) liegt aber darin, daß man dabei Viscositätsmessungen in beliebigen Konzentrationen ausführen darf, also nicht an sehr kleine Konzentrationen gebunden ist, wo Versuchsfehler einen großen Einfluß haben. Zweckmäßig geht man dabei mit der Viscosität nicht zu hoch, z. B. bis η_r = etwa 10 (Die Formel ist übrigens für η_r-Werte von vielen Tausenden gültig).

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß Staudinger[8] selbst, in Zusammenarbeit mit Heuer, ebenfalls eine Konzentrationsformel entwickelt hat, welche den Grenzwert $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ als Stoffkonstante enthält und die für ein ziemlich großes Konzentrationsgebiet anwendbar ist. Sie lautet:

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \to 0} + K_{St} \cdot c \qquad (7)$$

(K_{St} = Steigungskonstante.)

Wie Bredée und de Booys zeigen konnten, ist diese Gleichung aber weniger allgemein gültig als ihre Formel (6).

Von Houwink und Klaassens[9] wurde ebenfalls eine zweikonstantige Viscositäts-Konzentrationsformel abgeleitet. Ihrer Ableitung gemäß ist diese Formel aber gerade für kleine Konzentrationen nicht anwendbar. Sie kommt daher nur für höhere, oberhalb der „Grenzkonzentration" Staudingers liegende Konzentrationen in Betracht. In dieser Hinsicht bildet sie also den Gegenpol zu der von Schulz benutzten Formel.

Zusammenfassung

Anläßlich einer von Schulz und Blaschke abgeleiteten neuen Viscositäts-Konzentrationsformel zur Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ in kleinen Konzentrationen, wird gezeigt, daß diese Gleichung eine andere Schreibart einer schon bekannten Formel darstellt.

Die Bedeutung der Voluminosität bei unendlicher Verdünnung, V_0, die diesem Limeswert $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ proportional ist, und ihre Berechnung aus Viscositätsmessungen bei beliebigen Konzentrationen nach der Viscositätsformel von Bredée und de Booys wird hervorgehoben.

Der Verfasser dankt Herrn J. de Booys bestens für die Berechnung der Tabellen.

---

[8] H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934). Vgl. auch H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt u. J. Lens, Kolloid-Beih. **36**, 429 (1932).

[9] Siehe Fußnote 4.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Bemerkungen zu der voranstehenden Arbeit von H. L. Bredée

Von **G. V. Schulz** und **F. Blaschke**

(Eingegangen am 16. Juni 1941)

Zu der voranstehenden Arbeit, deren Manuskript uns Herr Bredée freundlicherweise zugänglich gemacht hat, möchten wir folgendes sagen.

Die Aufstellung unserer Gleichung entsprang dem rein praktischen Bedürfnis, mit Hilfe einer möglichst einfachen Methode den $\lim \eta_{sp}/c$ für jeden einzelnen Vertreter einer polymerhomologen Reihe zu finden. Anregend waren hierbei für uns die Arbeiten Beckmanns, der in ganz analoger Weise die reduzierte Gefrierpunktserniedrigung ($\Delta T/c$) gegen die Gefrierpunktserniedrigung auftrug und dabei einfachere Verhältnisse bekam als bei Auftragung gegen die Konzentration. Im Fall der Viscosität zeigte sich, daß bei dieser Auftragung der Anstieg der η_{sp}/c-Werte genau dem Grenzwert proportional ist, bzw. daß die prozentuale Abweichung vom Grenzwert bei einem bestimmten Wert der spezifischen Viscosität für alle Vertreter einer polymerhomologen Reihe gleich ist, was bisher noch nicht bemerkt worden war.

Interessant ist der Zusammenhang zwischen unserer Gleichung und der von Fikentscher und Mark, auf den Bredée aufmerksam macht, und den wir in der Tat übersehen hatten. Von einer Identität beider Gleichungen zu sprechen, wäre aber u. E. nicht ganz zutreffend. Denn einmal ist es etwas anderes, ob man η_r als Konzentrationsfunktion oder η_{sp}/c als η_{sp}-Funktion untersucht, und ferner findet bei Fikentscher-Mark eine andere Aufteilung der Konstanten statt, was durch die speziellen, von diesen Autoren entwickelten Modellvorstellungen veranlaßt ist (denen wir uns übrigens nicht anschließen können).

Da wir mit der Aufstellung unserer Gleichung kein theoretisches, sondern nur ein praktisches Ziel verbanden, nämlich mit einem möglichst geringen Aufwand an Messungen und Rechnungen die Limeswerte zu erhalten, haben wir die Zusammenhänge mit anderen mehr oder weniger theoretisch begründeten Gleichungen nicht untersucht. Aus diesem Grunde lag es uns auch durchaus fern, in die Diskussion über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration einzugreifen, insbesondere die interessanten Überlegungen über die „Voluminösität" zu kritisieren, auf Grund derer Bredée und de Booys ihre Formel aufgestellt haben. Es ist sehr erfreulich, daß man mit der von diesen Autoren aufgestellten Gleichung zum gleichen Grenzwert gelangt wie mit unserer. Für praktische Zwecke wird man allerdings unsere Gleichung bevorzugen, weil sie sehr viel einfacher im Gebrauch ist. Daß sie nicht für beliebig hohe Konzentrationen gültig ist, bedeutet keine Einschränkung ihrer Anwendbarkeit, da es auch aus anderen Gründen zweckmäßig ist, die Viscositätszahl in Lösungen niedriger Konzentration zu bestimmen.

Was die Bedenken von Bredée gegenüber der Einführung der Bezeichnung „Viscositätszahl" betrifft, so können wir diese nicht teilen. Im Freiburger Laboratorium wird seit vielen Jahren der Ausdruck η_{sp}/c bzw. dessen Grenzwert zur Charakterisierung makromolekularer Stoffe verwandt[1]), und es ist durch außerordentlich umfangreiche viscosimetrische und osmotische Untersuchungen der Zusammenhang dieser Größe mit dem Molekulargewicht und der Teilchenform gezeigt worden. Der Ausdruck „$\lim \eta_{sp}/c$ für $c = O$" ist aber im Gebrauch derart umständlich, daß es sich als notwendig erwies, für ihn eine kurze Bezeichnung einzuführen. Ob man ihn „Viscositätszahl" oder anders nennt, ist natürlich gleichgültig, jedoch muß man sich einmal auf eine bestimmte Bezeichnung einigen. Die von anderen Autoren vorgeschlagenen Grenzwerte unterscheiden sich im allgemeinen von der Viscositätszahl nur in der Art der Konzentrationsberechnung, so daß die Umrechnung von dem einen auf den anderen Grenzwert keine Schwierigkeiten macht.

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen", Berlin 1932.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Studien auf dem Gebiete der Phenol-formaldehydharze

III. Mitteilung:

Ein weiterer Beitrag über Chinonmethide als Zwischenprodukte beim Härtungsvorgang

Von **Kurt Hultzsch**

(Eingegangen am 25. Juni 1941)

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) war festgestellt worden, daß beim Härtungsvorgang von Phenol-Formaldehyd-Harzen Chinonmethide eine wesentliche Rolle spielen. Dies konnte am Beispiel des o-Oxymesitylalkohols (I) an Hand von bereits bekannten Verbindungen eindeutig gezeigt werden.

Inzwischen wird in der neuesten Arbeit von H. v. Euler und Mitarbeitern[2]) gleichfalls die Verharzung dieses Phenolalkohols beim Erhitzen beschrieben. Auch diese Autoren haben hierbei das in meiner II. Mitteilung[1]) aufgeführte, von Fries und Kann[3]) auf einem anderen Wege schon früher dargestellte trimere o-Chinonmethid (VIII) erhalten. Nach ihrer Meinung kommt auch die Bildung von „Stabilisierungsprodukten" dieser Art als eine am Härtungsvorgang beteiligte Reaktion in Betracht. Für die hauptsächliche Hitzereaktion der o-Oxybenzylalkohole halten sie indessen die Entstehung von o-Dioxydibenzyläthern (VI) neben dem untergeordneten Auftreten von Dioxy-

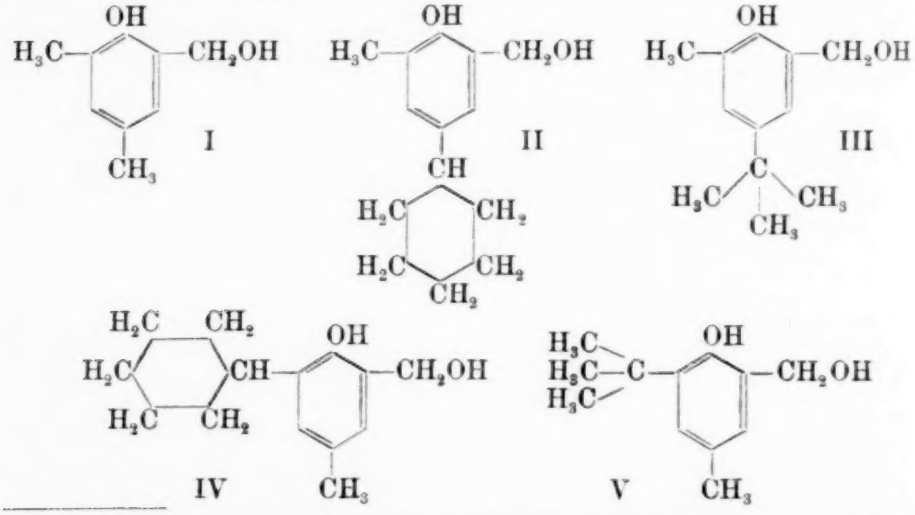
[1]) K. Hultzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 898 (1941).

[2]) H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **14**, Nr. 14 (1941). Herrn Prof. v. Euler bin ich zu Dank verpflichtet, daß er mir diese und kurz vorher erschienene Arbeiten, die hier schwer zugänglich und zudem noch nicht referiert sind, übersandt hat.

[3]) K. Fries u. K. Kann, Liebigs Ann. Chem. **353**, 351 (1907).

diphenylmethanen (VII). Darüber hinaus jedoch wurde in meiner vorhergehenden Mitteilung[1]) die Auffassung vertreten, daß die Hauptrolle bei der Härtung von Resolen den Chinonmethiden (VIII) zuzuschreiben ist, die sich ebenso wie die Dioxydiphenylmethankörper (VII) erst aus primär entstandenen Dioxydibenzyläthern (VI) bilden und die bei noch stärkerem Erhitzen weitere interessante Umwandlungen erfahren*).

Diese Auffassung läßt sich natürlich nur dann vertreten, wenn auch an anderen Beispielen die Gültigkeit des in der vorangehenden Mitteilung für die Härtung des Phenolalkohols I aufgestellten Reaktionsschemas bewiesen ist. Aus diesen Gründen wurden weitere vier Phenolalkohole auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht. Hierzu wurden aus den in der I. Mitteilung[4]) bereits dargelegten Gründen vorläufig wiederum Dialkylphenol-monoalkohole herangezogen. An folgenden Phenolalkoholen II—V wurden wie an I die Reaktionen, die beim stufenweisen Erhitzen eintreten, dadurch verfolgt, daß einheitliche, zum Teil sogar krystallisierte Zwischen- oder Endprodukte isoliert und analysiert wurden:

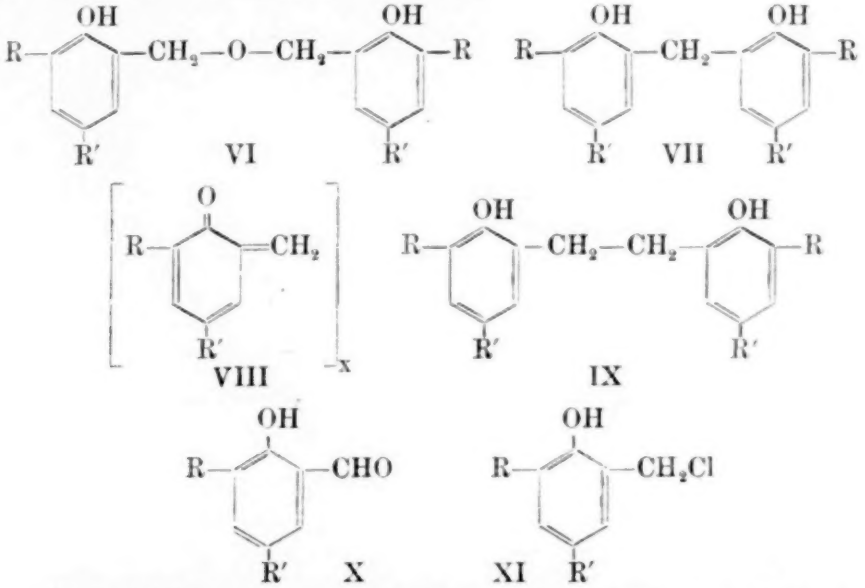


*) Anm. bei der Korrektur: Auf Grund von Härtungsversuchen mit p-Oxymesitylalkohol sind nunmehr auch E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall zu dem Ergebnis gekommen, daß bei der Resitbildung Chinonmethide beteiligt sind. Herr Prof. v. Euler hatte die Liebenswürdigkeit, mir diese neueste Arbeit, welche im Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 15, Nr. 7 (1941) veröffentlicht wird, noch vor ihrem Erscheinen zugänglich zu machen.

[4]) K. Hultzsch, J. prakt. Chem. [2] 158, 275 (1941).

2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II)[5]) und 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) sind bereits in der I. Mitteilung[6]) beschrieben worden. 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (IV) und 2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (V) wurden auf dieselbe Weise, nur vom p-Kresol ausgehend, neu dargestellt.

Mit Ausnahme von V, bei welchem, wie später gezeigt wird, die einzelnen Reaktionsstufen nur unvollkommen festgelegt werden konnten, wurden auch aus diesen Alkoholen die gleichen Derivate erhalten wie aus I; d. h., es entstanden nach- oder nebeneinander Dioxydibenzyläther (VI), Dioxydiphenylmethane (VII), polymere Chinonmethide (VIII). Dioxydiphenyläthan-derivate (IX), Oxybenzaldehydderivate (X) und dunkelbraune, nicht destillierbare Harze.



Beim Erhitzen der Alkohole auf 140—170° entstanden aus II, III und IV als Hauptprodukte die Dioxydibenzyläther (VI). In geringen Mengen bildeten sich hierbei ölige oder harzartige Anteile, die sich nicht in Alkalien lösten und, wie weiter unten gezeigt wird, polymere Chinonmethide (VIII) darstellen. Beim Erhitzen der Alkohole II–IV oder auch der Äther (VI) auf 170 bis 200° vergrößerte sich der Anteil an diesen Neutralteilen. Gleich-

[5]) Abweichend von der in der 1. Mitteilung[4]) gewählten Nomenklatur erfolgt die Bezeichnung dieser Stoffe von nun ab nach den im Beilstein IV. Aufl., Bd. 1, S. 941 angeführten Richtlinien.

[6]) K. Hultzsch, J. prakt. Chem. [2] 158, 285 (1941).

zeitig zeigte mehr oder weniger starker Formaldehydgeruch an, daß nebenher die Umwandlung von VI in VII bereits einsetzte.

Die Methankörper (VII), die auch durch Kondensation der Grundphenole mit Formaldehyd in saurer Lösung dargestellt wurden, ließen sich aus den Erhitzungsprodukten der Alkohole manchmal fassen. In vielen Fällen war jedoch die Bildung der Äthankörper (IX) so vorherrschend, daß die Methanderivate (VII) nicht mehr durch Krystallisation nachzuweisen waren. Da sich die Äthankörper (IX) zum Unterschied von den Methanderivaten (VII) erst über die Chinonmethidstufe bilden, können die letzteren in denjenigen Fällen gut gefaßt werden, in welchen die monomeren Chinonmethide durch Reaktionen mit ungesättigten „Fremdstoffen“ [1, 4]) abgefangen werden.

Welche Umstände einmal die Reaktion mehr in Richtung VII, das andere Mal in der Hauptsache über VIII nach IX gehen lassen, ist noch nicht geklärt. Offenbar ist aber die Art der Erhitzung maßgebend. Dies würde sich auch mit der Beobachtung von A. Zinke und Mitarb.[7]) decken, daß nämlich die beim Erhitzen von Phenoldialkoholen abgespaltenen Formaldehydmengen bei verschiedenen Versuchen nicht immer gleich sind.

Durch Erhitzen der Phenolalkohole (II—IV), der Äther (VI) oder der polymeren Chinonmethide (VIII) über 200° bilden sich die Äthankörper (IX), die durch Destillation von den gleichzeitig entstehenden, nicht destillierbaren Harzen abgetrennt werden können. Nur in einem Falle, bei der Erhitzung von II auf 230°, wurde statt des erwarteten Äthanderivats mit der Summenformel $C_{28}H_{38}O_2$ eine Substanz $C_{30}H_{40}O_2$ mit zwei Hydroxylgruppen erhalten, die sich von den Äthankörpern aus I, III und IV dadurch unterscheidet, daß sie an der Luft und besonders in Lösung zur Gelbfärbung neigt. Diese Substanz bildet sich neben dem Methankörper (VII) auch bei der Kondensation des Grundphenols mit Formaldehyd in saurer Lösung. Sie wurde bisher noch nicht näher untersucht.

Die dunkelbraunen, als Destillationsrückstände verbleibenden Harze setzen sich, wie Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben, aus 4—6 Grundphenoleinheiten zusammen. Auch ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

[7]) A. Zinke u. F. Hanus, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 206 (1941).

Bei der Aufarbeitung des Erhitzungsproduktes von IV durch Destillation wurde ein kleiner Anteil eines krystallinen Körpers von der Summenformel $C_{27}H_{34}O$ gefunden. Diese und seine Unlöslichkeit in Alkali machen das Vorliegen eines Xanthenderivates wahrscheinlich, das durch Wasserabspaltung aus dem Methankörper (VII) entstanden sein kann. Bereits früher wurde von Megson[8]) in ähnlichen Fällen die Bildung solcher Xanthenkörper beobachtet.

Die Oxybenzaldehyde (X), deren Auftreten bei dem Härtungsvorgang von Harzen durch A. Zinke und Mitarbeiter[9]) schon erkannt wurde, stellen ebenfalls Produkte der thermischen Disproportionierung der polymeren Chinonmethide (VIII) dar. Erhitzt man diese, nachdem sie durch Ausschütteln mit Lauge von jeglichen phenolischen Bestandteilen sorgfältig befreit worden sind, auf 230° und arbeitet durch Vakuumdestillation auf, so gehen die Aldehyde als die am tiefsten siedenden Destillate über und können hierbei unmittelbar krystallin erhalten oder in Form von Derivaten nachgewiesen werden. Sie können mithin nicht, wie A. Zinke und Mitarbeiter[10]) annehmen, auf dem Wege einer Spaltung der Äther (VI) entstanden sein. Vielmehr ist ihre Bildung den Oxydo-Reduktionsvorgängen zuzuschreiben, die beim Erhitzen der polymeren Chinonmethide (VIII) stattfinden.

Übrigens destilliert gleichzeitig mit dem Aldehyd (X) jeweils eine weitere phenolische Substanz in geringer Menge über. Sie kann bei der Darstellung der Oxime oder Semicarbazone mit Petroläther herausgewaschen werden. An ihrer Aufklärung wird z. Zt. noch gearbeitet*).

Verhältnismäßig schwierig gestaltete sich der Nachweis der polymeren Chinonmethide beim Verharzen der Alkohole II, III oder IV. Während bei I sich nämlich ein ausgezeichnet krystallisierender und wegen seiner Schwerlöslichkeit gut abtrennbarer polymerer Körper abschied, den bereits Fries und

[8]) N. J. L. Megson, Trans. Faraday Soc. **32**, 336 (1936).

[9]) A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 132 (1939).

[10]) A. Zinke u. F. Hanus, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 205 (1941).

*) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt, daß es sich hier um o, o′, p-trisubstituierte Phenole handelt, bei denen an Stelle der Methylolgruppe der Phenolalkohole ein Methylrest getreten ist.

Kann[3]) dargestellt und den nunmehr auch H. v. Euler und Mitarb.[2]) in Händen gehabt haben, wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen bei II—IV stets nur gelb oder orange gefärbte Harze erhalten, die allerdings ebenfalls alkaliunlöslich waren.

Um feststellen zu können, ob auch hier polymere Chinonmethide vorliegen, wurden diese aus den zugehörigen Phenolpseudochloriden (XI) dargestellt. Hier konnte auf die Arbeiten von K. v. Auwers, Th. Zincke, sowie K. Fries und Mitarbeitern[11]) zurückgegriffen werden. Die durch Einleiten von HCl-Gas in die Suspension der Phenolalkohole in Eisessig dargestellten Pseudochloride (XI) aus II—IV waren ölige, unter teilweiser Verharzung im Hochvakuum destillierbare Produkte. Wurden ihre ätherischen Lösungen mit verd. Sodalösung oder Lauge durchgeschüttelt, so trat augenblicklich eine kräftige Gelbfärbung auf, die nach kurzer Zeit mehr oder weniger verblaßte. Beim Aufarbeiten der Ätherlösungen wurden zunächst keine krystallinen Körper, sondern ebenfalls nur Harze erhalten, die jedoch in ihren Eigenschaften vollkommen den durch Erhitzen der Phenolalkohole gebildeten alkaliunlöslichen Harzen glichen.

Das aus II auf beide Arten erhaltene Harz ergab nach Umlösen aus heißem Alkohol ein gelb-grün gefärbtes Pulver, das über 120° schmolz und dessen Analyse in Verbindung mit der Molekulargewichts-Bestimmung auf das Vorliegen eines trimeren Chinonmethids schließen ließ. Auch die aus III sowohl durch direktes Erhitzen wie über das Pseudochlorid erhaltenen Harze stimmten im Schmelzpunkt, Molekulargewicht und weiteren Eigenschaften überein. Eine Elementaranalyse näherte sich in beiden Fällen den Werten für ein Chinonmethid, welches auf Grund der gefundenen Molekulargewichte hier allerdings als dimere Form vorliegt. Auch das über das Pseudochlorid erhaltene polymere Chinonmethid aus III lieferte nach dem Erhitzen auf 230° bei der Destillation den Oxybenzaldehyd (X).

Aus dem polymeren Chinonmethid von IV konnte durch mehrfaches Lösen des Harzes in wenig Essigester und Wieder-

[11]) Literaturhinweise bei K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 48 (1939).

ausfällen mit Methanol schließlich ein weißes Pulver erhalten werden, welches aus Essigester zur Krystallisation gebracht werden konnte und das dem krystallisierten polymeren Chinonmethid aus I entsprach. Neben diesen farblosen Krystallen enthielten die Mutterlaugen noch eine gelbe, amorphe Substanz. Auch hier bestand wieder vollkommene Übereinstimmung zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen polymeren Chinonmethiden; die krystallisierten Produkte wiesen gleichen Schmelzpunkt auf und gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung. Eine mengenmäßige Trennung zwischen dem amorphen, gelben Anteil und den Krystallen war nicht durchzuführen.

Die Versuche, die mit 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol durchgeführt wurden, verliefen in mancher Hinsicht abweichend von den bisher beschriebenen. So gelang es beispielsweise bereits auf keine Weise, aus diesem Phenol den Phenolalkohol V rein und krystallisiert darzustellen. Die anfallenden öligen Produkte enthielten Beimengungen, sehr wahrscheinlich noch unverändertes Grundphenol. Aus den mit diesem Rohprodukt angestellten Versuchen konnte deshalb von vornherein nicht die gleiche Bildung und Abtrennung der Derivate VI—XI erwartet werden wie bei den reinen Phenolalkoholen I—IV.

Nach Erhitzen des Rohprodukts auf 155° konnte der Dioxydibenzyläther (VI) gefaßt werden. Bei noch höherer Temperatur bildete sich eine unter 2 mm bei 210° destillierende, gut krystallisierende Substanz, welche auf Grund ihrer Analyse sowohl den Methan- (VII) wie den Äthankörper (IX) darstellen könnte. Ersteres ist wahrscheinlicher, da diese Substanz auch bei der Kondensation des Grundphenols mit Formaldehyd in saurer Lösung entsteht. Wie aus dem Versuchsteil zu ersehen ist, gelang es bisher noch nicht, die beiden Hydroxylgruppen einwandfrei festzulegen[12]); deshalb ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß in der offenbar einheitlichen Substanz eine andere Verbindung vorliegt. Die Tatsache, daß bei der völligen

[12]) Eine Parallele zu der schlechten Acylierbarkeit dieser Substanz findet sich in der schweren Methylierbarkeit anderer zweikerniger Phenolderivate, die H. v. Euler und Mitarbeiter beobachtet haben. Vgl. v. Euler, Adler u. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 14, Nr. 14, 6 (1941).

Aushärtung des Phenolalkoholrohproduktes auch hier ein dunkelbrauner, nicht destillierbarer Rückstand von der in den anderen Fällen festgestellten Molekülgröße gefunden wurde, dürfte indessen genügen, um auch beim Phenolalkohol V das Auftreten von Chinonmethiden während der Härtung anzuzeigen.

Das etwas abweichende Verhalten des 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenols und seines nur in unreinem Zustand erhaltenen Phenolalkohols ist sicher auf die Eigenart der Substituenten und ihrer Anordnung zurückzuführen. Es bildet ebenso wie das Auftreten der Substanz $C_{30}H_{40}O_2$ aus dem 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol einen weiteren Beweis dafür, daß die Substituenten einen maßgeblichen Einfluß auf die Art der Phenolharzbildung haben. Dafür liefert auch die nachstehende Mitteilung IV einen Beitrag.

Die Rolle der Chinonmethide beim Härtungsvorgang

Alle bisherigen Versuche weisen darauf hin, daß das in der vorhergehenden Mitteilung[1]) aufgestellte Reaktionsschema der Härtungsreaktionen von Phenolalkoholen allgemeingültig ist und daß die Bildung von polymeren Chinonmethiden einen Hauptvorgang bei der Härtung von Phenolharzen darstellt. Allerdings ist der Begriff der „Härtung" in der Phenolharzchemie bisher noch nicht genau umrissen. Er umfaßt sowohl das Festwerden und das Erhärten weicher Harze als auch den allmählichen Übergang in die unlösliche, unschmelzbare Form und schließlich deren weitere Umwandlungen bis zur „Aushärtung", d. h. bis zu jenem Punkt, an dem sich der Zustand des Harzes kaum noch oder überhaupt nicht mehr verändert. Je nach Bedarf wird bei technischen Härtungsvorgängen die Reaktion bei festgesetzten Temperaturen und nach bestimmten Zeiten abgebrochen. Dabei ist zu beachten, daß erfahrungsgemäß in technischen Phenolharzen, welche ja ein Gemisch verschiedener Reaktionsstoffe und -stufen sind, manche Vorgänge schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden als bei reinen Substanzen.

Es kann nun sehr wohl möglich sein, daß bei Phenolen mit drei reaktionsfähigen Stellen schon durch Ausbildung zahlreicher Äther- und Methylenbrücken infolge dreidimensionaler Reaktion ein unschmelzbarer und unlöslicher Zustand erreicht

wird. Ein technisches Beispiel dafür dürften die Phenolgießharze (Edelkunstharze) darstellen, welche durch mehrtägiges Erwärmen der Resole auf nur 60—120° zustande kommen. Auch bei manchen Preßmassen mag dieser Fall vorliegen. Dennoch ist die vor der Chinonmethidbildung auftretende Ätherform (VI) nur als eine Primärstufe anzusehen, die wahrscheinlich auch schon in Resolen vorhanden ist. Beispielsweise bestehen die technischen, festen Alkylphenolharze sicherlich teilweise aus solchen Äthern.

In Übereinstimmung mit A. Greth[13], A. Zinke und Mitarbeitern[14], sowie H. v. Euler und Mitarbeitern[15] wird die Bildung dieser Äther oder der Methylenbrücken als ein Hauptvorgang bei der Phenolharzhärtung angesehen. Sie stellt den „Kondensationsanteil" bei diesen Reaktionen dar. Die zweite Hauptreaktion aber besteht darin, daß in einem einzigen, durch Äther- oder Methylenbrücken aus mehreren Phenolkörpern gebildeten größeren Molekül zwei oder mehrere polymerisierbare Chinonmethidgruppen entstehen, die ihrerseits den Zusammenschluß zu höhermolekularen, unlöslichen und unschmelzbaren Harzen herbeiführen. Modellversuche hierfür sind in Arbeit.

Die weiteren Umwandlungen, die beim Erhitzen der polymeren Chinonmethide auf Temperaturen über 200° auftreten und zur Aushärtung führen, beweisen, daß die polymeren o-Chinonmethide keine „Stabilisierungsprodukte" darstellen, wie H. v. Euler und Mitarbeiter[16] meinen. Wenn diese Vorgänge auch in vielen Fällen, wo solch hohe Temperaturen überhaupt nicht zur Anwendung kommen, keine Rolle mehr spielen, so zeigen sie doch, daß mit dem Erreichen des „Resitzustandes" keine Endform entstanden ist, sondern daß auch in diesen unschmelzbaren und unlöslichen Harzen noch weitere, sogar sehr wichtige Reaktionen stattfinden können. Dem Praktiker, der

[13] A. Greth, Angew. Chem. **51**, 719 (1938).

[14] A. Zinke, F. Hanus, E. Ziegler u. E. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] **152**, 126; **153**, 327 (1939); **158**, 245 (1941); Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 205, 541, 841 (1941).

[15] H. v. Euler, E. Adler, H. G. Hasselquist u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **14**, Nr. 24, 6 (1941); Ser. A **14**, Nr. 14, 13 (1941).

[16] v. Euler, Adler u. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **14**, Nr. 14, 12 (1941).

dies bereits aus Erfahrung kennt, wird die sich nunmehr anbahnende Aufklärung der hier zugrunde liegenden chemischen Vorgänge sicherlich neue Anregungen geben können.

Herrn Dr. G. Schiemann danke ich herzlich für die unermüdliche Hilfe, mit der er diese und die nachstehende Arbeit gefördert hat. An der Durchführung der Versuche war Herr W. Schmauss mit großem Eifer beteiligt.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Phenolalkohole

Die Phenolalkohole wurden nach den in der I. Mitteilung gemachten Angaben[6]) hergestellt. 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II)[5]) vom Schmp. 78° und 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) vom Schmp. 64° sind dort bereits beschrieben.

2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (IV)

Das zum Einsatz gelangende 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol, welches in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von p-Kresol mit Cyclohexanol in 72%-iger Schwefelsäure bei 60° dargestellt wurde, war ein gelbliches Öl mit Sdp. 160—170°[17]). Der Phenolalkohol (IV) wurde daraus in üblicher Weise erhalten; er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 66,5°.

2,510 mg Subst.: 7,05 mg CO_2, 2,04 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,31 H 9,16 Gef. C 76,60 H 9,09

2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzyalkohol (V)

Aus 400 g p-Kresol und 300 g Trimethylcarbinol wurden in gleichartiger Weise wie oben 332 g 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol (entsprechend 55% Ausbeute) dargestellt, welches unter 13 mm Druck bei 118° destillierte. Nadeln mit Schmp. 53,5°[18]) (aus Petroläther) und Hydroxylzahl 342 (ber. 342).

4,990 mg Subst.: 14,66 mg CO_2, 4,35 mg H_2O.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,42 H 9,83 Gef. C 80,12 H 9,75

---

[17]) Dieses Phenol wurde in anderer Weise bereits durch S. Skraup u. W. Beifuss, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1074 (1927), hergestellt.

[18]) A. Tschitschibabin gibt den Schmp. 44° an. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 1239 (1934). C. **1934**, I, 3734.

Obwohl dieses Grundphenol krystallisiert war, konnte daraus in mehreren Ansätzen jeweils nur ein öliger Phenolalkohol erhalten werden, dessen Hydroxylzahl immer unter der berechneten blieb. In einem Falle betrug die OH-Zahl beispielsweise 421, während 578 errechnet wird. Infolge der leichten Löslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte dieses ölige Produkt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Die weiter unten beschriebenen Versuche wurden daher mit dem Rohprodukt durchgeführt.

Verharzung von 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II)

Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzyl)-äther (VI; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohxyl-benzylalkohol (II) wurden 2 Stunden auf 175° erhitzt und in einem Gemisch von Äther und Petroläther gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich etwa 10 g Krystalle des Äthers VI ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 145° schmolzen. Hydroxylzahl 274 (ber. 267).

2,485 mg Subst.: 7,28 mg CO_2, 2,07 mg H_2O.

$C_{28}H_{38}O_3$ Ber. C 79,57 H 9,07 Gef. C 79,90 H 9,32

Die Mutterlauge davon wurde mit wäßrig-methanolischer Kalilauge mehrfach ausgeschüttelt, bis nichts mehr von ihr aufgenommen wurde. Nach Eindampfen der Ätherlösung hinterblieben als Rückstand wenige Gramm eines hellbraunen Harzes, welches sich in niederen Alkoholen sehr schwer löste, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der Alkaliauszug ergab nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Petroläther weitere Mengen des obigen Äthers VI.

Polymeres Chinonmethid (VIII; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) durch Erhitzen des obigen Äthers VI

20 g des obigen Äthers VI wurden 30 Minuten auf 190—200° erhitzt, dann in Petroläther gelöst und die Lösung erschöpfend mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der Petrolätherlösung ergaben sich 1,3 g eines Harzes, welches in seinen Eigenschaften dem in obigem Versuch erhaltenen alkali-unlöslichen Anteil glich. Zu seiner Lösung bedurfte es 50—60 ccm siedenden Alkohols. Aus diesem fiel beim Erkalten in geringer Menge ein gelblich gefärbtes amorphes Pulver aus, welches bei etwa 140° schmolz

und die gleichen Eigenschaften aufwies, wie das weiter unten beschriebene trimere Chinonmethid (VIII), welches über das Pseudochlorid (XI; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) erhalten wurde. Für eine Reinigung der Substanz zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Der in Alkali gelöste Anteil wurde nach Ansäuerung der Lösung, Aufnehmen in Äther und Abdampfen als Rückstand gewonnen. Dieser wurde erneut 30 Minuten erhitzt und zwar auf 200—215°. Nach der gleichen Aufarbeitung ergab sich 1,1 g Harz, welches in Alkalien gar nicht, in Alkohol nur sehr schwer löslich war.

Aushärtung von II durch Erhitzen

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II) wurden in einem 100 ccm Claisenkolben im Laufe von etwa 45 Minuten auf 240° gebracht und 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Bei 150—160° wurde die Hauptmenge Wasser abgespalten, bei 200° schlug die Farbe des Harzes nach dunkelbraun um, ab 205° ließ sich Formaldehydgeruch feststellen und gleichzeitig wurde nochmals Wasser abgespalten. 3,5 g Wasser, vermischt mit einigen Öltröpfchen, waren insgesamt abdestilliert.

Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 1,5 mm destilliert: 1. Fraktion Sdp. 150—160°, 6,4 g; 2. Fraktion Sdp. 260 bis 280°, 27,0 g; Rückstand (bei 330° im Destilliergut) 12,0 g.

Semicarbazon des Aldehyds X ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$). Die Fraktion blieb ölig. Sie wurde zum Semicarbazon des erwarteten Aldehyds (X; ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) umgesetzt, von dem eine große Menge erhalten wurde. Das Semicarbazon wurde mit Petroläther gewaschen und die Waschlösung eingedampft. Hierbei ergab sich eine kleine Menge eines alkalilöslichen Öles, dessen nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt wurde. Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 196°.

4,080 mg Subst.: 9,81 mg CO_2, 2,73 mg H_2O. — 4,05 mg Subst.: 0,5566 ccm N (718 mm, 24°).

$C_{15}H_{21}O_2N_3$	Ber.	C 65,41	H 7,69	N 15,27
	Gef.	„ 65,54	„ 7,48	„ 14,92

Die 2. Fraktion krystallisierte nach Anreiben mit Petroläther. Die Substanz blieb auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester (unter Tierkohlezusatz) schwach gelb gefärbt, und in den Mutterlaugen vertiefte sich nach kurzem

Stehen die Gelbfärbung. Rhombische Tafeln, die bei 157° schmolzen. Ihre Analyse deutet auf nachstehende Bruttoformel hin, die C_2H_2 mehr enthält als der erwartete Äthankörper IX ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$).

2,520, 4,695 mg Subst.: 7,68, 14,30 mg CO_2, 2,12, 4,00 mg H_2O.

$C_{30}H_{40}O_2$ Ber. C 83,27 H 9,33 Gef. C 83,12, 83,04 H 9,41, 9,53

Der Körper entsteht auch neben dem Dioxydiphenylmethanderivat VII bei der unten beschriebenen Kondensation aus 2-Methyl-4-cyclohexylphenol mit Formaldehyd in saurer Lösung.

Das Diacetat vom Schmp. 168° wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus Essigester-Methanol erhalten.

4,420 mg Subst.: 12,81 mg CO_2, 3,34 mg H_2O.

$C_{34}H_{44}O_4$ Ber. C 79,01 H 8,59 Gef. C 79,01 H 8,44

Der tief dunkelbraun gefärbte Destillationsrückstand schmolz bei etwa 114°.

Hydroxylzahl 190.

0,1833, 0,4089 mg Subst. in 21,276 g Benzol: $\Delta = 0{,}055°$, 0,124° [19]). Mol.-Gew. 796, 786.

Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-phenyl)-methan (VII; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)

11,5 g 2-Methyl-4-cyclohexylphenol[20]) wurden mit 4,3 g Formaldehydlösung (30%-ig), 12 ccm Alkohol und 3 g konz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung gründlich mit Wasser gewaschen und der Äther abgedampft. Der Rückstand betrug 11 g und krystallisierte beim Anreiben mit Petroläther; er war offenbar nicht einheitlich, weshalb beim Umkrystallisieren große Verluste eintraten. In zwei Versuchen wurde so der Methankörper VII in balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 106—108° erhalten. Die Substanz hielt hartnäckig Lösungsmittelreste zurück und zeigte deshalb vielfach zuerst einen Schmelzpunkt zwischen 95 und 100°, der sich allmählich bis zu dem genannten Schmelzpunkt erhöhen ließ. Für die zweite der unten angeführten Analysen wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Paraffin bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[19]) Die Molekulargewichts-Bestimmungen dieser und der folgenden Arbeit wurden von Fräulein L. Stühr ausgeführt.

[20]) Darstellung vgl. [6]). In anderer Weise wird dieses Phenol nach dem A. P. 1917823 hergestellt. Vgl. C. 1933, II, 2194.

4,345, 3,765 mg Subst.: 13,21, 11,32 mg CO_2, 3,82, 3,20 mg H_2O.

$C_{27}H_{36}O_2$	Ber.	C 82,59	H 9,25
	Gef.	„ 82,92, 82,00	„ 9,83, 9,50

In einem weiteren Versuch, in welchem 9,5 g des Grundphenols mit 3,0 g 30%-iger Formaldehydlösung, 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden gekocht wurden, entstand dagegen fast ausschließlich der oben beschriebene, bei 157° schmelzende Körper mit der Bruttoformel $C_{30}H_{40}O_2$.

Beim Kochen von Phenolalkohol II mit verd. wäßriger Natronlauge entstand der Methankörper (VII) als Hauptprodukt.

Das Diacetat von VII ($R=CH_3$, $R'=C_6H_{11}$) wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Nadeln mit Schmp. 125° aus Methanol.

4,280 mg Subst.: 12,19 mg CO_2, 3,18 mg H_2O.

$C_{31}H_{40}O_4$	Ber.	C 78,10	H 8,47	Gef.	C 77,67 H 8,31

Polymeres Chinonmethid (VIII) über das Pseudochlorid (XI; $R=CH_3$, $R'=C_6H_{11}$)

10 g Phenolalkohol II wurden mit 20 g Eisessig versetzt und in die Aufschlämmung unter Wasserkühlung HCl-Gas eingeleitet. Der Alkohol ging nach kurzer Zeit in Lösung. Nach 3 Stunden wurde die Eisessiglösung in Eiswasser gegossen und das ausgefallene ölige Pseudochlorid (XI) in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die hierbei auftretende starke Gelbfärbung blieb weitgehend bestehen. Durch Zusatz von wenig alkoholischer Natronlauge zur Ätherlösung und mehrstündiges Stehenlassen wurde die vollständige Chlorabspaltung erreicht. Beim Auswaschen mit Alkali und Wasser gab die Ätherlösung keine nennenswerten Substanzmengen ab. Die Lösung ergab nach dem Eindampfen ein orangefarbenes Harz, welches dem durch Erhitzen des Phenolalkohols II oder des Äthers (VI) erhaltenen alkaliunlöslichem Harz glich. Wie dieses war es in Alkohol schwer löslich und ergab nach mehrfacher Umfällung aus diesem Lösungsmittel ein gelblich-weißes amorphes Pulver, welches zwischen 120 und 130° schmolz. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben das Vorliegen eines trimeren Chinonmethids.

4,390 mg Subst.: 13,31 mg CO_2, 3,43 mg H_2O. — 0,1523, 0,2237 g Subst. in 18,958 g Benzol: $\Delta=0{,}079°$, 0,111°.

$(C_{14}H_{18}O)_3$	Ber.	C 83,11	H 8,98	Mol.-Gew.	606,3
	Gef.	„ 82,66	„ 8,74	„	516, 536

Verharzung von 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III)

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzyl)-äther
(VI; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)

97 g 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) wurden unter Rühren allmählich auf 160° gebracht. Da bei dieser Temperatur schon Formaldehydgeruch auftrat, wurde der Versuch abgebrochen, das gebildete orangefarbene Harz in Äther gelöst und mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Der Laugenauszug wurde angesäuert und in warmem Petroläther aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich 45 g des Äthers VI ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$) in Form von Nadeln ab, die nach weiterer Krystallisation aus Essigester-Petroläther bei 131,5° schmolzen.

2,479 mg Subst.: 7,11 mg CO_2, 2,07 mg H_2O.

$C_{24}H_{34}O_3$ Ber. C 77,80 H 9,26 Gef. C 78,22 H 9,34

Das mit Essigsäureanhydrid in Pyridin dargestellte Diacetat schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143°.

2,424 mg Subst.: 6,56 mg CO_2, 1,80 mg H_2O.

$C_{28}H_{38}O_5$ Ber. C 73,96 H 8,43 Gef. C 73,81 H 8,31

Dimeres Chinonmethid (VIII; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)
durch Erhitzen von III

Die ätherische Lösung, aus welcher obiger Dioxydibenzyläther (VI) abgetrennt worden war, wurde nochmals abwechselnd mit verd. Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt und schließlich eingedampft. Hierbei hinterblieben 9 g eines gelb-braun gefärbten Harzes, welches in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war und bei etwa 50° schmolz. Eine Abscheidung von Krystallen konnte daraus auf keine Weise erreicht werden. Die Hydroxylzahl des Harzes betrug 58[21]).

2,627 mg Subst.: 7,86 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — 0,2064, 0,3512 g Subst. in 22,059 g Benzol: Δ 0,146°, 0,246°.

$(C_{12}H_{16}O)_2$ Ber. C 81,76 H 9,16 Mol.-Gew. 352
Gef. „ 81,60 „ 9,54 „ 325, 330

[21]) Den für diese dimeren Chinonmethide angegebenen Hydroxylzahlen ist nur beschränkter Wert beizumessen, da sie bei verschiedenen Präparaten stark schwankten. Vielleicht reagieren diese Substanzen in geringem Maße mit Essigsäureanhydrid. Wichtig ist nur, daß die OH-Zahl weit unter dem Wert 159 liegt, der sich bei dieser Molekülgröße schon für eine Hydroxylgruppe errechnen würde.

Beim Erhitzen des Alkohols III auf Temperaturen über 160° fielen größere Anteile des in Alkali unlöslichen Harzes an. Auch der Äther (VI) lieferte beim weiteren Erhitzen mit steigenden Temperaturen dieses Harz. Z. B. ergaben 20 g Äther (VI) nach 15 Minuten dauerndem Erhitzen auf 200° 5,9 g (etwa 30%) alkali-unlöslichen Harzanteil. In einem anderen Versuch wurden aus der gleichen Menge Äther (VI) bei 210° nach 30 Minuten sogar 9,0 g (45%) des gleichen Produktes gefunden.

Aushärtung von III durch Erhitzen

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) wurden innerhalb 30—40 Minuten auf 240° gebracht, wobei 3,5 g formaldehydhaltiges Wasser und einige Öltröpfchen abdestillierten und 46 g dunkelbraunes Harz hinterblieben. Dieses wurde bei 2 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1. Fraktion Sdp. 115°, 8,2 g; 2. Fraktion Sdp. 225—230°, 27,5 g; Rückstand (bei 280° im Destilliergut) 9,0 g.

Semicarbazon des Aldehyds X ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$). 6 g der öligen 1. Fraktion wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 4 g Semicarbazid-Hydrochlorid und der gleichen Menge Natriumacetat durch kurzes Erwärmen umgesetzt. Das mit Wasser ausgefällte Semicarbazon wurde mit Petroläther gewaschen und die Petrolätherlösung eingedampft. Sie ergab 2 g eines öligen Rückstandes, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das Semicarbazon ließ sich aus Alkohol und Essigester gut umkrystallisieren, hielt aber hartnäckig Lösungsmittelreste fest. Dementsprechend wurde auch kein völlig einheitlicher Schmelzpunkt gefunden. Er lag zwischen 168 und 181°, je nach Art der Vorbereitung der Substanz und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Zur Analyse wurde 4 Stunden i. Hochv. bei 90° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,215 mg Subst.: 9,49 mg CO_2, 2,89 mg H_2O. — 5,205 mg Subst.: 0,7894 ccm N (714 mm, 23°).

$C_{13}H_{19}O_2N_3$	Ber.	C 62,61	H 7,69	N 16,86
	Gef.	„ 61,40	„ 7,65	„ 16,43

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-äthan (IX; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$). Die 2. Fraktion wurde beim Anreiben mit Petroläther krystallin. Nach Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurden 12 g des Äthankörpers erhalten. Die Mutterlaugen erstarrten ebenfalls zu einem Krystallbrei, aus welchem jedoch keine weiteren einheitlichen Anteile mehr erhalten werden konnten. Der Äthankörper krystallisierte nadelförmig und schmolz bei 72°.

4,515 mg Subst.: 13,47 mg CO_2, 4,08 mg H_2O.

$C_{24}H_{34}O_2$ Ber. C 81,29 H 9,67 Gef. C 81,37 H 10,11

Das aus obiger Substanz durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetat schmolz nach Krystallisation aus Petroläther bei 113,5°.

4,080 mg Subst.: 11,49 mg CO_2, 3,21 mg H_2O.

$C_{28}H_{38}O_4$ Ber. C 76,66 H 8,74 Gef. C 76,80 H 8,78

Der dunkelbraune Destillationsrückstand schmolz bei etwa 100° und wies die Hydroxylzahl 180 auf.

0,1547, 0,2765 g Subst. in 21,357 g Benzol: $\Delta = 0{,}062°$, 0,113°; Mol.-Gew. 592, 581.

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-methan (VII; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)

25 g 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol[22]) wurden mit 15 g 30%-igem Formaldehyd, 15 g Alkohol und 5 g konz. Salzsäure 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten des Ansatzes wurde der Methankörper (VII) erhalten, der aus Petroläther in langen Nadeln krystallisierte und bei 140° schmolz.

4,255 mg Subst.: 12,65 mg CO_2, 3,55 mg H_2O.

$C_{23}H_{32}O_2$ Ber. C 81,12 H 9,48 Gef. 81,05 H 9,32

Das Diacetat wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es schmolz nach Krystallisation aus Methanol bei 70—71°.

3,975 mg Subst.: 11,17 mg CO_2, 3,10 mg H_2O.

$C_{27}H_{36}O_4$ Ber. C 76,36 H 8,55 Gef. C 76,64 H 8,72

Dimeres Chinonmethid (VIII) aus Pseudochlorid XI; ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Suspension von 1 Teil Phenolalkohol III in 2 Teilen Eisessig unter Kühlung trat schnell Lösung ein. Nach einiger Zeit zeigte eine leichte Trübung die erfolgte Bildung des Chlorids (XI) an, welches jedoch nicht auskrystallisierte. Beim Eingießen in Eiswasser blieb es ölig. Ein kleiner Teil wurde durch Destillation

[22]) Darstellung vgl. Fußnote 6. Andere Darstellungsweisen: J. Effront, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2324 (1884); A. Baur, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1615 (1894); H. Meyer u. K. Bernhauer, Mh. Chem. 53/54, 721 (1929).

im Hochvakuum gereinigt, wobei es unter teilweiser Verharzung bei 130° unter 1 mm Druck überging. Es stellte ein farbloses Öl dar, welches sich schon nach kurzer Zeit sowohl an der Luft wie im zugeschmolzenen Röhrchen bräunlich färbte. Der Chlorgehalt der Substanz entsprach annähernd dem berechneten Wert.

100,2 mg Subst.: 65,7 mg AgCl, 4,5 ccm n/10-$AgNO_3$[23]).

$C_{12}H_{17}OCl$ Ber. Cl 16,67 Gef. Cl 16,22 (grav.), 15,92 (titr.)

Das aus Eisessig mit Wasser ausgefällte Chlorid wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Es trat eine kräftige Gelbfärbung auf, die weitgehend bestehen blieb. Die Ätherlösung wurde gewaschen und eingedampft. Da das als Rückstand erhaltene Harz sich bei der Beilsteinprobe noch als chlorhaltig erwies, wurde das Harz nochmals in Äther gelöst, mit wenig alkoholischer Natronlauge versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde gründlich ausgewaschen und hierbei festgestellt, daß das Harz fast keine alkalilöslichen Teile enthielt. Nach dem Eindampfen war es nunmehr chlorfrei. In seinen Eigenschaften stimmte das orangefarbene Harz weitgehend mit dem oben beschriebenen dimeren Chinonmethid VIII ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$) überein. Schmp. 57°, Hydroxylzahl 85[21]).

2,389 mg Subst.: 7,05 mg CO_2, 1,97 mg H_2O. — 0,1953, 0,1953 g Subst. in 22,512 g Benzol: $\Delta = 0{,}130°$, 0,136°.

$(C_{12}H_{16}O)_2$ Ber. C 81,76 H 9,16 Mol.-Gew. 352

Gef. „ 80,48 „ 9,23 „ 323, 339

Verharzung von 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (IV)

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzyl)-äther

(VI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$)

25 g Phenolalkohol IV wurden auf 200° erhitzt und anschließend in Benzin gelöst. Hierbei schieden sich 3 g Krystalle

[23]) Die Halbmikro-Halogen-Bestimmungen dieser und der nachstehenden Arbeit habe ich den Herren Dr. F. Philipp und E. Scholz zu danken. Sie wurden nach W. Grote und H. Krekeler, Angew. Chem. 46, 106 (1933) durchgeführt. Diese Methode liefert sehr gute Werte, wenn der Halogensilberniederschlag nochmals mit Ammoniak-Salpetersäure umgefällt wird. Das Halogen wurde als Halogensilber gravimetrisch bestimmt. Zur Kontrolle wurde im Filtrat der Verbrauch von $AgNO_3$ titrimetrisch ermittelt.

ab, deren Analyse das Vorliegen des Äthers VI ($R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) ergab. Aus Essigester krystallisierte er in langen Nadeln, die bei 172,5° schmolzen.

2,464 mg Subst.: 7,19 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.
$C_{28}H_{36}O_3$ Ber. C 79,57 H 9,07 Gef. C 79,58 H 9,08

Zur präparativen Darstellung des obigen Äthers erhitzt man den Phenolalkohol IV zweckmäßig nur auf 160—170°.

Polymeres Chinonmethid (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$)

Die Benzinlösung, aus welcher in obigem Versuch die Krystalle abfiltriert worden waren, wurde mehrfach mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt und gründlich nachgewaschen. Nach dem Eindampfen ergaben sich 9,4 g eines hellbraunen Harzes, welches in Methanol und Äthylalkohol fast unlöslich war. Das Harz wurde in wenig Essigester heiß gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Lösung vom Harz abgegossen und dieses Verfahren wiederholt. Nunmehr wurde das Harz mehrfach mit Alkohol ausgekocht, bis schließlich ein weißes Pulver hinterblieb, welches sich aus Essigester in derben Krystallen vom Schmp. 175° abschied. Die Analyse und die Werte der Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Phenol wiesen diese Substanz als trimeres Chinonmethid (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) aus. Die zu niedrig liegenden Werte der Molekulargewichts-Bestimmung in Campher und in Dioxan sind der Vollständigkeit halber hier mit angeführt.

4,235 mg Subst.: 12,85 mg CO_2, 3,50 mg H_2O.
$(C_{14}H_{18}O)_3$ Ber. C 83,11 H 8,98 Gef. C 82,72 H 9,23

0,1900, 0,3170 g Subst. in 18,960 Benzol: $\Delta = 0{,}095°$, 0,165°.

0,2016 g Subst. in 22,143 g Phenol: $\Delta = 0{,}104°$.

0,0113, 0,0097 g Subst. in 0,1056, 0,1046 g Campher: $\Delta = 10{,}0°$, 8,0°.
(Gelbfärbung während der Bestimmung)

0,1932 g Subst. in 21,970 g Dioxan: $\Delta = 0{,}123°$.

Mol.-Gew. Ber. 606,3 Gef. in Benzol 534, 546; in Phenol 665; in Campher 428, 464; in Dioxan 329.

Aus den Essigester-Methanol-Mutterlaugen schieden sich nach einiger Zeit neben weiterem krystallisiertem Chinonmethid gelbe amorphe Produkte ab, deren Trennung jedoch nicht gelang.

Aushärtung von IV durch Erhitzen

50 g Phenolalkohol IV wurden in gleicher Weise wie vorher II und III bis auf 240° erhitzt und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei etwa 150° war Wasseraustritt und ab 185° Geruch nach Formaldehyd festzustellen. Bei 190° spaltete sich deutlich nochmals Wasser ab; bei 205° färbte sich der Ansatz stark braun. In der Vorlage befanden sich 3,5 g formaldehydhaltiges Wasser und etwa 0,3 g Öl. Der 45,5 g wiegende Rückstand wurde der Destillation im Hochvakuum (bei 2 mm) unterworfen:

1. Fraktion Sdp. 160—170°, 8,0 g; 2. Fraktion 280 bis 290°, 22,0 g; Rückstand (bei 335° im Destilliergut) 15,0 g.

2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzaldehyd (X; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$). Die 1. Fraktion krystallisierte sogleich durch. Aus Essigester ergaben sich schwefelgelbe, würfelförmige Krystalle vom Schmp. 128,5°. Nach der Analyse stellen sie obigen Benzaldehyd dar.

4,300 mg Subst.: 12,19 mg CO_2, 3,11 mg H_2O.
$C_{14}H_{18}O_2$ Ber. C 77,01 H 8,32 Gef. C 77,28 H 8,09

Xanthenderivat $C_{27}H_{34}O$. Auch die 2. Fraktion krystallisierte beim Erkalten durch. Sie war trotzdem nicht völlig einheitlich und ergab aus Essigester–Petroläther eine hochschmelzende Spitzenfraktion, welche nur unter großen Verlusten umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt konnte bis auf 215° gebracht werden, doch liegt er vielleicht noch etwas höher. Aus Substanzmangel konnte die Reinigung nicht weitergetrieben werden. Der Körper war in Alkali völlig unlöslich.

4,540, 2,000 mg Subst.: 14,50, 6,32 mg CO_2, 3,79, 1,81 mg H_2O.
$C_{27}H_{34}O$ Ber. C 86,57 H 9,16
Gef. „ 87,10, 86,18 „ 9,34, 10,13

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-äthan (IX; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$). Die Hauptmenge des obigen Krystallisats wurde mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert. Sie stellte den bezeichneten Äthankörper dar. Farblose Nadeln vom Schmp. 137°.

5,060 mg Subst.: 15,29 mg CO_2, 4,30 mg H_2O.
$C_{28}H_{38}O_2$ Ber. C 82,70 H 9,43 Gef. 82,39 H 9,50

Aus dem Äthanderivat wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in üblicher Weise das Diacetat erhalten. Nach dem Umkrystalisieren aus Essigester–Methanol schmolz es wie der Äthankörper selbst bei 137°, gab mit diesem jedoch eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

4,080 mg Subst.: 11,70 mg CO_2, 3,17 mg H_2O.

$C_{32}H_{42}O_4$ Ber. C 78,31 H 8,63 Gef. C 78,17 H 8,67

Der dunkelbraune, harzige Destillationsrückstand schmolz bei etwa 120° und hatte die Hydroxylzahl 200.

0,1773, 0,3253 g Subst. in 20,915 g Benzol: $\Delta = 0{,}060°$, 0,111°; Mol.-Gew. 716, 712.

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-methan (VII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$)

9,5 g 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol wurden mit 3 g 30%-igem Formaldehyd, 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen der ätherischen Lösung und Eindampfen hinterblieb ein fast farbloses Harz, das beim Anreiben mit Petroläther krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther wurden balkenförmige Krystalle vom Schmp. 134° erhalten, deren Analysenwert annähernd mit dem Methankörper VII ($R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) übereinstimmen.

2,440, 4,400 mg Subst.: 7,43, 14,66 mg CO_2, 2,03 4,35 mg H_2O.

$C_{27}H_{36}O_2$ Ber. C 82,59 H 9,25
Gef. „ 83,05, 82,16 „ 9,31, 9,17

Das mit Essigsäureanhydrid bei 100° in Pyridin erhaltene Diacetat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158°.

2,447 mg Subst.: 6,97 mg CO_2, 1,87 mg H_2O.

$C_{31}H_{40}O_4$ Ber. C 78,10 H 8,47 Gef. C 77,68 H 8,55

Trimeres Chinonmethid (VIII) aus Pseudochlorid (XI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$)

In die Suspension von 10 g Phenolalkohol IV in 20 g Eisessig wurde unter Wasserkühlung 2 Stunden lang HCl-Gas eingeleitet, wobei der Alkohol bald in Lösung ging. Anschließend wurden die Salzsäure und der Eisessig i. V. abgedampft und der Rückstand i. Hochv. destilliert. Etwa ein Drittel ging unter 1,5 mm Druck bei 175° als farbloses Öl

über, der Rest verharzte. Das Destillat schied nach Zusatz von wenig Petroläther beim Kühlen in Eis Krystalle ab, welche das reine Pseudochlorid (XI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) darstellten. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Petroläther ergaben sich lange Nadeln vom Schmp. 55—56°.

58,9 mg Subst.: 35,4 mg AgCl, 2,46 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{14}H_{19}OCl$ Ber. Cl 14,86 Gef. Cl 14,87 (grav.), 14,81 (titr.)

In einem anderen Versuch wurde die mit HCl-Gas behandelte Eisessiglösung des Phenolalkohols in kaltes Wasser gegossen und damit einige Zeit durchgerührt. Hierbei wurde das zuerst ölige Produkt fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der oben beschriebene, bei 172,5° schmelzende Äther (VI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) erhalten.

Zur Darstellung des polymeren Chinonmethids (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) wurde das in Wasser ausgefällte, ölige Pseudochlorid sofort in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Es trat kräftige Gelbfärbung auf, die bei weiterem Schütteln nur wenig verblaßte. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb ein helles Harz, welches dem oben beschriebenen, durch Erhitzen aus dem Phenolalkohol IV unmittelbar erhaltenen alkaliunlöslichen Anteil restlos glich. Wie aus diesem wurden in gleicher Weise auch hier neben einem gelben, amorphen Anteil die bei 175° schmelzenden Krystalle des trimeren Chinonmethids (VIII) erhalten, welches mit dem zuerst dargestellten keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Verharzung von 2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (V)

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzyl)-äther
(VI; $R = C(CH_3)_3$, $R' = CH_3$)

50 g öliges Rohprodukt des Phenolalkohols V wurden 30 Minuten auf 155° erhitzt und anschließend in Petroläther gelöst. Die Lösung wurde zuerst mehrfach mit wäßriger, anschließend mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden angesäuert und aufgearbeitet.

1. Auszug 6,0 g, OH-Zahl 462; 2. Auszug 8,5 g, OH-Zahl 288; alkaliunlöslicher Teil 25,2 g, OH-Zahl 171.

Der 1. Auszug blieb ölig. Der OH-Zahl nach enthielt er unter anderem noch unveränderten Phenolalkohol. Der 2. Aus-

zug erstarrte nach wochenlangem Stehen zu einem Krystallbrei, aus welchem der Äther (VI; $R=C(CH_3)_3$, $R'=CH_3$) isoliert werden konnte. Er schmolz, aus Essigester–Petroläther krystallisiert, bei 93°.

4,390 mg Subst.: 12,45 mg CO_2, 3,76 mg H_2O.

$C_{24}H_{34}O_3$ Ber. C 77,78 H 9,26 Gef. C 77,35 H 9,58

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-phenyl)-methan (?) (VII; $R=C(CH_3)_3$, $R'=CH_3$)

Der alkaliunlösliche Teil aus obigem Versuch wurde im Vakuum destilliert. Hierbei trat Abspaltung von Wasser und Formaldehyd ein. Bei 14 mm destillierten 3 g gelbliches Öl unterhalb 200° über. Dieser Anteil wurde nicht näher untersucht. Die Hauptmenge ging zwischen 220 und 240° über. Es hinterblieben 10,0 g dunkles Harz.

Das Hauptdestillat krystallisierte aus Petroläther in Form von Nadeln, die bei 131° schmolzen. Es war in wäßrig-alkoholischer Lauge, nicht aber in wäßriger Lauge löslich. Die für diese Substanz erhaltenen Analysenwerte seien sowohl dem Methan- (VII) wie dem Äthankörper (IX) gegenübergestellt:

2,500, 4,030, 2,402 mg Subst.: 7,41, 12,02, 7,19 mg CO_2, 2,14, 3,43, 2,00 mg H_2O.

$C_{23}H_{32}O_2$	Ber.	C 81,12	H 9,48
$C_{24}H_{34}O_2$	„	„ 81,29	„ 9,67
	Gef.	„ 80,80, 81,31, 81,64	„ 9,48, 9,52, 9,32

Acylierungsversuche. Die bei verschiedenen Präparaten gefundenen Hydroxylzahlen waren 199, 171, 179, 178, 186.

Nach mehrstündigem Kochen mit der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid wurde die Substanz unverändert zurückerhalten. Bei einem Acetylierungsversuch unter den Bedingungen der Hydroxylzahl-Bestimmung wurde 1 g Substanz mit einem Gemisch von 1,2 g Essigsäureanhydrid und 4 g Pyridin 1 Stunde auf 100° erwärmt, dann bei dieser Temperatur das überschüssige Essigsäureanhydrid mit 1 ccm Wasser verseift und alles in Benzol-Sprit-Gemisch aufgenommen. Nach dem Neutralisieren der Essigsäure wurde mit Wasser gewaschen, das Pyridin durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernt und der beim Eindampfen hinterbleibende Rückstand aus wäßrigem Methanol zur Krystallisation gebracht. Das

Acetylierungsprodukt wurde aus Methanol 4-mal umkrystallisiert und schmolz dann bei 106—108°. Die Analysenwerte dieses Präparates lagen zwischen denen eines Mono- und eines Diacetats des Methankörpers (VII).

4,490 mg Subst.: 12,75 mg CO_2, 3,55 mg H_2O.

$C_{25}H_{34}O_3$ Ber. C 78,48 H 8,97 $C_{27}H_{36}O_4$ Ber. C 76,36 H 8,55
Gef. „ 77,44 „ 8,84

Nach zweimaligem weiteren Krystallisieren dieses Präparates aus Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 110 bis 112°, also noch um 4°.

Bei einer nach Schotten-Baumann durchgeführten Benzoylierung ergab sich ein Gemisch mehrerer Substanzen. Hieraus wurde durch abwechselndes Krystallisieren aus Petroläther und Methanol neben unveränderter Ausgangsubstanz ein gut krystallisierender Körper erhalten, welcher bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol seinen Schmelzpunkt nur um 3° änderte. Die Analyse dieser bei 148° schmelzenden Verbindung läßt keine Einordnung als Mono- oder Dibenzoat zu.

4,960, 4,330 mg Subst.: 14,59, 12,76 mg CO_2, 3,59, 3,15 mg H_2O. — 0,2058 g Subst. in 20,767 g Benzol: $\Delta = 0{,}132°$.

Gef. C 80,20, 80,37 H 8,09, 8,13 Mol.-Gew. 380

Darstellung des Methan(?)-körpers durch Formaldehyd-Kondensation in saurer Lösung. 8 g 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol wurden mit 3 g 30%-igem Formaldehyd, 8 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, ausgeäthert, gewaschen und eingedampft. Der fast 8 g wiegende Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Petroläther. Die Krystalle waren identisch mit der oben erhaltenen, bei 131° schmelzenden Substanz.

Aushärtung des Rohproduktes von V

50 g Rohprodukt von V wurden in gleicher Weise wie die anderen Phenolalkohole bis 235° erhitzt. Hierbei destillierten 3 ccm formaldehydhaltiges Wasser und etwa 1 ccm Öl ab. Der 45 g wiegende Rückstand wurde im Hochvakuum bei 1,5 mm destilliert:

1. Fraktion 107—120° 3,5 g; 2. Fraktion 120—140° 3,0 g; 3. Fraktion 210—220° 19,0 g; 4. Fraktion 220—245° 4,5 g. Allmählich traten bei der Destillation Zersetzungserscheinungen

auf und der Druck stieg langsam bis gegen 10 mm an. Hierbei wurden als 5. Fraktion 6,0 g bis 280° erhalten. Rückstand 8,5 g.

Die 1. Fraktion war ölig; sie wurde nicht näher untersucht. Die 2. Fraktion erstarrte krystallin; sie bestand aus 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol. Die 3. Fraktion krystallisierte gleichfalls. Nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz sie bei 131° und gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem oben beschriebenen Methan(?)-Körper gleichen Schmelzpunkts. Die 4. und 5. Fraktion stellten zähe Harze dar, aus welchem keine Krystalle erhalten werden konnten. Sie wurden nicht näher untersucht.

Der Rückstand war ein braunschwarzes Harz, welches die Hydroxylzahl 136 aufwies und bei 100° schmolz.

0,2032, 0,3664 g Subst. in 18,909 g Benzol: Δ = 0,086°, 0,154°.
Mol.-Gew. 632, 637.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze

IV. Mitteilung:

Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisation von o-Chinonmethiden

Von **Kurt Hultzsch**

(Eingegangen am 26. Juni 1941)

Die beiden vorhergehenden Mitteilungen[1]) dieser Reihe haben die Wichtigkeit der polymeren o-Chinonmethide als Zwischenstufen bei der Härtung von Phenolformaldehydharzen nachgewiesen. In diesem Zusammenhang gewinnen die über diese Verbindungsklasse gefundenen Tatsachen ein besonderes Interesse. Daher seien einige Ergebnisse, die bisher über die Bildung von dimeren und trimeren Chinonmethiden vorliegen, in Folgendem zusammengestellt.

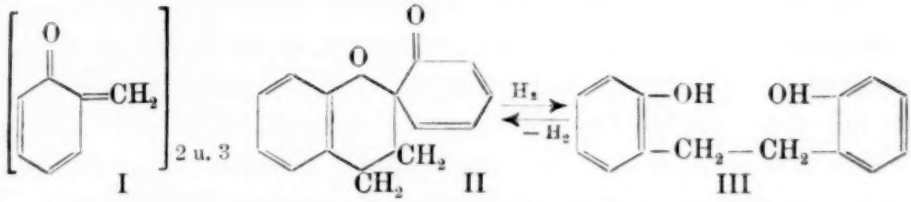
Bereits aus den Arbeiten von Th. Zincke[2]), sowie K. Fries und Mitarbeitern[3]) läßt sich ersehen, daß es sowohl di- wie trimere o-Chinonmethide (I) gibt. Die monomere Form konnte in Substanz nie gefaßt werden. Produkte, die ursprünglich für monomer gehalten wurden, erwiesen sich in späteren Arbeiten von Fries als dimer, nachdem Pummerer und

[1]) III. Mitteilung voranstehend, II. Mitteilung K. Hultzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 898 (1941).

[2]) Th. Zincke u. C. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. **353**, 357 (1907).

[3]) K. Fries u. K. Kann, Liebigs Ann. Chem. **353**, 335 (1907); K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 48 (1939); F. Struffmann, Dissertation Braunschweig 1925.

Cherbuliez[4]) in ihnen bereits cyclische Chinoläther der allgemeinen Formel II vermutet hatten.



Die dimeren Verbindungen sind stark gelb gefärbt, da sie noch einen Chinonkern enthalten. Ihre Bildung aus den monomeren Bausteinen erfolgt offensichtlich durch eine Dien-Reaktion[5]). Die Formel II erklärt besonders gut den Übergang in die Äthankörper durch Reduktion sowie deren Rückoxydation.

Die Konstitution der trimeren o-Chinonmethide ist noch nicht bekannt. Fries und Mitarbeiter[3]) haben sie vergeblich zu klären versucht. Da die Chinonmethide nach den bisherigen Erfahrungen sehr leicht Dien-Additionen eingehen, kommt auch die trimere Form höchstwahrscheinlich nach diesem Bildungsprinzip zustande. Im Gegensatz zu den dimeren Produkten sind die trimeren o-Chinonmethide farblos; sie werden also wohl kein Chinon mehr enthalten.

Auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden in der II. Mitteilung[1]) Zweifel darüber geäußert, ob diese farblosen, polymeren Chinonmethide tatsächlich trimer sind. So lagen die Werte in Benzol regelmäßig unter dem dreifachen Molekulargewicht von Chinonmethiden und in Dioxan noch tiefer. Auch in Campher nach Rast wurde nie der dreifache Wert gefunden, während er in Phenol einmal überschritten wurde. Aus allen Versuchsergebnissen läßt sich jedoch nunmehr der Eindruck gewinnen, daß diese Substanzen tatsächlich trimer sind, wie es Fries und Mitarbeiter für ihre entsprechenden o-Chinonmethide bereits feststellten.

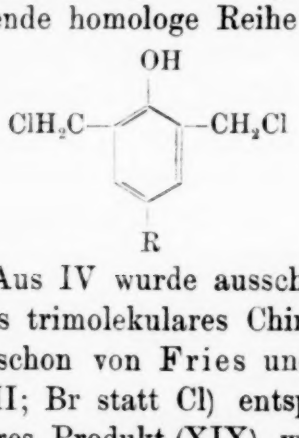
---

[4]) R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1392 (1919).

[5]) Auch K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden nehmen in einer soeben erschienenen Arbeit die gleiche Bildungsweise an. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 929 (1941).

Die in den vorangehenden Arbeiten[1]) sowohl über die Pseudochloride wie unmittelbar aus den Phenolalkoholen bzw. deren Äthern durch Erhitzen erhaltenen Chinonmethide (I mit Substituenten in o- und p-Stellung zum Sauerstoffatom) waren ebenfalls teils dimer, teils trimer. Die Dimeren gaben sich durch ihre starke Eigenfärbung zu erkennen; in krystalliner Form konnten sie bisher noch nicht erhalten werden. An ihrem Vorliegen braucht indessen nicht gezweifelt zu werden. Von den Trimeren war außer dem o-Chinonmethid aus o-Mesitylalkohol (XVII)[6]) die Verbindung XIV, welche den Cyclohexylrest in o-Stellung trägt, farblos und gut krystallisiert, während XV mit p-ständigem Cyclohexylrest ein schwach gelblich gefärbtes Pulver darstellte. Es ist vielleicht noch nicht vollständig rein trimer.

Zum weiteren Studium der polymeren o-Chinonmethide wurden nun aus p-substituierten Phenoldialkoholen entsprechende Dichloride (IV—VI) hergestellt und diese durch Schütteln mit Sodalösung in die polymeren Chinonmethide übergeführt. Folgende homologe Reihe wurde hierbei verwendet:



IV: R = CH_3
V: R = $C(CH_3)_3$
VI: R = $C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_3$

Aus IV wurde ausschließlich ein farbloses, gut krystallisiertes trimolekulares Chinonmethid (XVIII) erhalten, welches dem schon von Fries und Brandes[7]) beschriebenen Körper (XVIII; Br statt Cl) entsprach. Auch V ergab ein solches trimeres Produkt (XIX), während das nahe verwandte Pseudochlorid aus 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol, wie in der vorhergehenden Mitteilung erwähnt, sich nur zu einem gelben Harz umsetzte, in dem nicht die geringste Menge eines trimeren Körpers nachgewiesen werden konnte. Sein Molekulargewicht ließ auf ein ziemlich reines dimeres Chinonmethid (IX) schließen. Das Pseudochlorid VI endlich führte zu einem gelben Harz XVI, aus welchem wie bei XV durch Umlösen aus heißem Methanol

[6]) Die Ziffern beziehen sich auf die Tabelle S. 184/185.
[7]) K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 75 (1939).

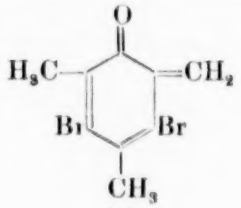
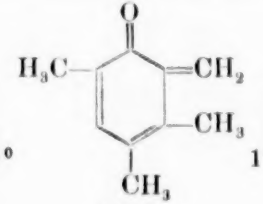
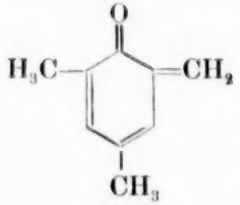
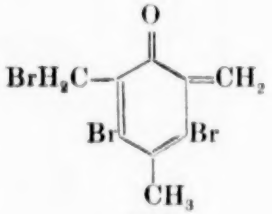
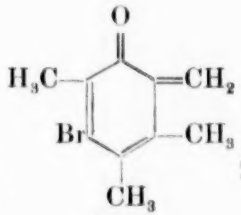
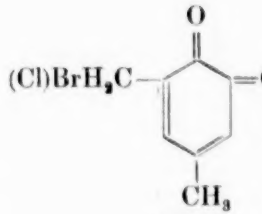
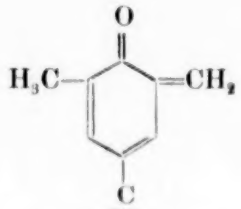
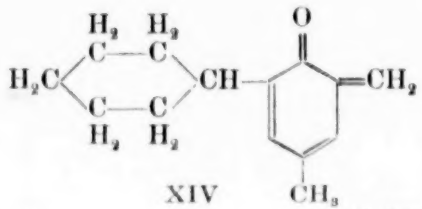
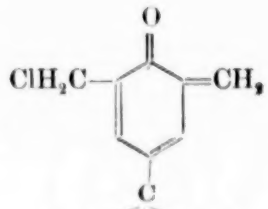
oder Äthylalkohol ein gelbliches, amorphes Pulver erhalten wurde. Dieses stellt wahrscheinlich ein trimeres o-Chinonmethid dar, worauf besonders seine geringe Löslichkeit in niederen Alkoholen hinweist. Durch weitere Reaktionen der noch vorhandenen Chlormethylgruppen, auf welche die zu hohen Werte des Molekulargewichts und der zu niedrige Chlorgehalt verschiedener Präparate deuten, ließ sich die ursprüngliche Molekülgröße nicht genau feststellen. Bisher konnte kein Reinigungsverfahren gefunden werden, welches zu einem einwandfrei einheitlichen Produkt führte.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, warum die monomeren o-Chinonmethide in einigen Fällen zur dimeren, in anderen Fällen zur trimeren Form oder auch zu Gemischen von beiden polymerisieren. Fries und Brandes[8]) wiesen bereits darauf hin, daß die im Kern bromierten Pseudochloride und -bromide in die gelbe dimere Form (VII, VIII) übergehen, während die entsprechenden nicht bromierten Verbindungen das farblose trimere Polymerisationsprodukt (XVII, XVIII) bilden. Das von Pummerer und Cherbuliez[4]) dargestellte Naphthochinonmethid (X) und sein Bromderivat (XI) sind auch nur in dimerer Form beobachtet worden. Schließlich geht aus einer Arbeit von Th. Zincke und v. Hohorst[2]) hervor, daß das Pseudochlorid des o-Oxyisodurylalkohols (2-Oxy-2,5,6-trimethylbenzylalkohols) bei der Chinonmethidbildung beide Polymerisationsstufen lieferte (XII). Ebenso verhält sich das dazu gehörige kernbromierte Derivat (XIII). Hieraus ziehe ich den Schluß, daß eine stärkere Belastung des Phenolkerns durch Substituenten die dimere Stufe der Polymerisation der Chinonmethide mindestens teilweise bevorzugen läßt. Die beigegebene Übersicht faßt die Tatsachen dieser und der vorangehenden Arbeit mit den Befunden der Arbeiten von Zincke, Fries, Pummerer und Mitarbeitern zusammen und stellt den Beweis für diese Schlußfolgerung dar.

Die Art und Weise, wie die Chinonmethide polymerisieren, ist für die Phenolharzchemie von großer Wichtigkeit. Die Untersuchungen werden deshalb weitergeführt, wobei vor allem auch die Konstitutionsaufklärung der trimeren Körper angestrebt

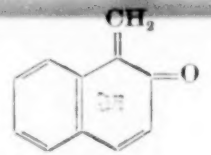
[8]) K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 57 (1939).

Übersicht über die bisher bekannten di- und trimeren o-Chinonmethide

Dimere Form	Gemisch beider Formen		Trimere Form
	dimer	trimer	
 VII gelb, kryst. Schmp. 168° [9]	 XII gelb, kryst. Schmp. 128—129° [14]	weiß, kryst. Schmp. 173—174° [14]	 XVII weiß, kryst. Schmp. 200° [20]
 VIII gelb, kryst. Schmp. 194° [10]	 XIII gelb, kryst. Schmp. 155° [15]	weiß, kryst. Schmp. 255—257° [16]	 XVIII weiß, kryst. Schmp. (Br) 167° [21] Schmp. (Cl) 163°
 orange, amorph [11]	 XIV gelb, amorph weiß, kryst. Schmp.		 weiß, kryst. Schmp. 175° [22]

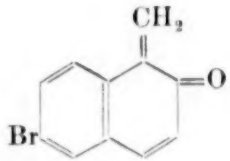
[9]) Fries u. Kann, Liebigs. Ann.

gelb, kryst. Schmp. 143° [12]



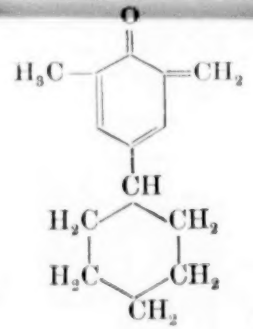
X

gelb, kryst. Schmp. 177° [13]



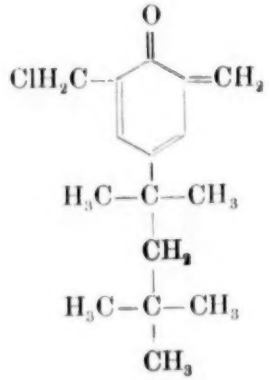
XI

gelb, amorph [18]



gelblich, weiß, amorph [18]

XV



gelb, amorph enthält wahrscheinlich beide Formen [19]

XVI

[9]) Fries u. Kann, Liebigs. Ann. Chem. **353**, 348 (1907).

[10]) Fries u. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 76 (1939).

[11]) K. Hultzsch, J. prakt. Chem. (2) **159**, 172 (1941).

[12]) Pummerer u. Cherbuliez, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1397 (1919).

[13]) Ebenda, S. 1399.

[14]) Zincke u. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. **353**, 369 (1907).

[15]) Ebenda, S. 375.

[16]) Ebenda, S. 376.

[17]) K. Hultzsch, J. prakt. Chem. (2) **159**, 173 (1941).

[18]) Ebenda S. 168.

[19]) Diese Mitteilung S. 187.

[20]) Fries u. Mitarb., vgl. Anm. 3. K. Hultzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 903 (1941); H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **14**, Nr. 14, 14 (1941).

[21]) Mit Br: vgl. Anm. 7. Mit Cl: diese Mitteilung S. 187.

[22]) Diese Mitteilung S. 187.

wird. Die harzigen, dimeren Chinonmethide bedürfen ebenfalls noch einer weiteren Untersuchung. Schließlich sind die Arbeiten auch auf p-Chinonmethide auszudehnen, welche, wie Vorversuche zeigten, beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkoholen auftreten.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Phenoldialkohole

Die Phenoldialkohole wurden in bekannter Weise durch mehrtägige Einwirkung von 2 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Phenol und 1 Mol Lauge bei Zimmertemperatur gewonnen. Folgende Dialkohole, die in der Literatur bereits beschrieben sind, wurden hergestellt:

p-Kresol-dialkohol, Schmp. 133—134° [23])
p-tert.-Butylphenol-dialkohol, Schmp. 74—75° [24])
p-Diisobutylphenol-dialkohol, Schmp. 71—72° [25])

Darstellung der Dichloride IV—VI

Ein Teil Phenoldialkohol wurde jeweils in zwei Teilen Eisessig suspendiert und unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Phenolalkohole gingen schnell in Lösung. Bei IV schied sich das Dichlorid nach einiger Zeit krystallin ab. Es wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Dichloride V und VI krystallisierten aus Eisessig nicht aus; sie wurden mit Wasser gefällt, abgesaugt, getrocknet und umkrystallisiert, 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol (IV) mit Schmp. 87° [26]) zeigte die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

2,6-Dichlormethyl-4-tert.-butylphenol (V) krystallisierte aus Petroläther in Form von Nadeln vom Schmp. 68°.

42,8 mg Subst.: 50,0 mg AgCl, 3,38 ccm n/10-$AgNO_3$ [27]).

$C_{12}H_{16}OCl_2$ Ber. Cl 28,70 Gef. Cl 28,90 (grav.), 28,00 (titr.)

---

[23]) K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2532 (1907).
[24]) F. Hanus u. E. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] **153**, 332 (1939).
[25]) J. B. Niederl, Ind. Enging. Chem., ind. Edit. **30**, 1272 (1938), gibt als Schmp. 70° an.
[26]) Fries u. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 74 (1939).
[27]) Ausführung der Halogenbestimmungen vgl. voranstehende Arbeit, Anm. 23.

2,6-Dichlormethyl-4-diisobutylphenol (VI) wurde aus Petroläther in nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 87° erhalten.

36,0 mg Subst.: 34,6 mg AgCl, 2,41 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{24}OCl_2$ Ber. Cl 23,40 Gef. Cl 23,77 (grav.), 23,74 (titr.)

Darstellung der polymeren Chinonmethide XVIII, XIX und XVI

Trimeres 5-Methyl-3-chlormethyl-2-chinonmethid (XVIII)

Beim Schütteln der ätherischen Lösung von IV mit Sodalösung trat starke Gelbfärbung auf, die bald wieder verblaßte. Nach kurzer Zeit begann sich das trimere Chinonmethid XVIII als farblose Krystallmasse abzuscheiden. Meist wurde eine 70%-ige Ausbeute erzielt. Beim Umkrystallisieren aus Essigester ergaben sich derbe Krystalle vom Schmp. 163°.

75,2 mg Subst.: 64,0 mg AgCl, 4,51 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,0340, 0,1192 g Subst. in 19,334 g Benzol: $\Delta = 0{,}020°$, 0,070°.

$(C_9H_9OCl)_3$ Ber. Cl 21,04 Mol.-Gew. 505,6
Gef. „ 21,05 (grav.), 21,26 (titr.) Mol.-Gew. 446, 446.

Trimeres 3-Chlormethyl-5-tert.-butyl-2-chinonmethid (XIX)

In gleicher Weise wurde aus V das trimere o-Chinonmethid erhalten, welches aus Essigester nadelförmig krystallisierte und bei 175° schmolz; z. B. wurden aus 10 g p-tert.-Butylphenoldialkohol 7,4 g XIX erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 75%.

56,9 mg Subst.: 38,8 mg AgCl, 2,70 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,0692 g Subst. in 19,570 g Benzol: $\Delta = 0{,}037°$.

$(C_{12}H_{15}OCl)_3$ Ber. Cl 16,84 Mol.-Gew. 631,7
Gef. „ 16,90 (grav.), 16,85 (titr.) Mol.-Gew. 486

Polymeres 3-Chlormethyl-5-diisobutyl-2-chinonmethid (XVI)

Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des Dichlorids VI mit Sodalösung trat ebenfalls starke Gelbfärbung auf, welche jedoch weitgehend bestehen blieb. Nachdem bei weiterem Schütteln mit Sodalösung keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfand, wurde eine Probe der ätherischen Lösung mit 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt und hierbei festgestellt, daß keine alkaliunlöslichen Anteile entstanden waren. Der Hauptteil

der Lösung wurde eingedampft und bildete ein gelbes Harz, dessen Chlorgehalt jedoch nur etwa 80% des errechneten betrug (Rohprodukt).

Dieses Harz löste sich ziemlich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln. Nur in Methyl- und Äthylalkohol war es sehr schwer löslich. Nach mehrfachem Umlösen aus heißem Alkohol wurde ein gelblich-weißes, amorphes Pulver erhalten, dessen Molekulargewicht jedoch höher lag, als sich für ein trimeres Chinonmethid berechnet (Präparat A).

Die Darstellung des polymeren Chinonmethids wurde wiederholt und dieses Produkt dadurch gereinigt, daß es zunächst mehrmals in Eisessig gelöst und mit Methanol daraus wieder gefällt wurde. Schließlich wurde es noch einige Male aus warmem Methanol umgelöst. Es ergab sich abermals ein gelblicher, amorpher Körper, dessen Molekulargewicht fast das Doppelte, dessen Chlorgehalt dagegen nur zwei Drittel des für den trimeren Körper errechneten betrug (Präparat B).

108,2 mg Rohprodukt: 45,8 mg AgCl, 3,06 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,0659 g Präp. A in 17,466 g Benzol: $\Delta = 0{,}018°$. — 70,0 mg Präp. B: 25,6 mg AgCl, 1,76 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,1864 g Präp. II in 20,767 g Benzol: $\Delta = 0{,}030°$.

$C_{16}H_{23}OCl$ Ber. Cl 13,30 Mol.-Gew. 266,6
Rohprodukt Gef. „ 10,47 (grav.), 10,03 (titr.)
Präp. A Gef. Mol.-Gew. 1065
Präp. B Gef. Cl 9,04 (grav.), 8,94 (titr.) Mol.-Gew. 1515.

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kopenhagen

Darstellung von 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden

Von **K. A. Jensen**

(Eingegangen am 18. Juli 1941)

Für einige komplexchemische Untersuchungen haben wir 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden gebraucht. Thiosemicarbazide von diesem Typus waren bisher nicht bekannt. Es wurden folgende Methoden versucht, um Verbindungen von diesem Typus darzustellen:

1. Hydrazinhydrat + Dialkylthiocarbamidsäurechlorid:

$$R_2N.CS.Cl + H_2N.NH_2$$

Es bilden sich dabei die gesuchten Verbindungen, aber nur in geringer Ausbeute. Die Dialkylthiocarbamidsäurechloride sind außerdem nicht besonders bequem zugänglich.

2. Xanthogenhydrazid + Dialkylamin:

$$R_2NH + C_2H_5O.CS.NHNH_2$$

Es fand keine Reaktion statt.

3. Dialkyldithiocarbamidsäure-ester + Hydrazinhydrat:

$$R_2N.CS.SR' + H_2N.NH_2$$

Es wurde zunächst das Verhalten des Diäthyldithiocarbamidsäure-äthylesters gegenüber Hydrazinhydrat untersucht. Beim Erhitzen eines Gemisches der beiden Verbindungen wurde Äthylmercaptan entwickelt, aber nur sehr langsam. Erst durch Anwendung von Dialkyldithiocarbamidsäure-ester vom speziellen Typus

$$R_2N.CS.SCH_2COOH$$

gelang es, eine brauchbare Methode zur Darstellung von 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden zu entwickeln.

Dialkyldithiocarbamidsäure-ester von dem oben angeführten Typus — sie können auch als Dialkylthiocarbaminoyl-thioglykolsäuren bezeichnet werden — waren bisher nicht bekannt; sie bilden sich aber leicht und in fast quantitativer Ausbeute aus Salzen der Dialkyldithiocarbamidsäure und der Chloressigsäure:

$$R_2N.CS.SNa + ClCH_2COONa \longrightarrow R_2N.CS.SCH_2COONa + NaCl$$

Die mittels Säure in Freiheit gesetzten Verbindungen sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper. Im Gegensatz zu Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure (Xanthogenessigsäure), die in der Kälte unter Wärmeentwicklung mit Hydrazinhydrat reagiert[1]), setzen die Dialkylthiocarbaminoyl-thioglykolsäuren sich nur sehr langsam mit Hydrazinhydrat um. Die Reaktion geht jedoch einigermaßen glatt nach dem Schema:

$$R_2N.CS.SCH_2COONa + N_2H_4 \longrightarrow R_2N.CS.NHNH_2 + HS.CH_2COONa$$

Die Ausbeuten lassen jedoch etwas zu wünschen übrig. Als Nebenprodukt bildet sich u. a. wechselnde Mengen von Thiocarbohydrazid, das aber durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und Wasser leicht von den Thiosemicarbaziden getrennt werden kann.

Die in dieser Weise dargestellten Thiosemicarbazide ähneln in Aussehen, Löslichkeit und chemischem Verhalten den gewöhnlichen 4-Alkyl-thiosemicarbaziden, sind jedoch weniger beständig. Bisweilen zersetzen sie sich beim Aufbewahren (wahrscheinlich wegen Anwesenheit von Spuren einer Verunreinigung) im Laufe einiger Monate unter Bildung von einer gelben Schmiere, die nach Senföl riecht.

Experimenteller Teil

Darstellung der Dialkyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäuren

Folgende allgemeine Methode wurde verwendet: $^1/_5$ Mol KOH (11 g) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung wurde mit 30 ccm Alkohol und $^1/_5$ Mol Dialkylamin (Dimethylamin als 33%-ige Lösung) versetzt. Unter Eiskühlung wurde

[1]) K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 16 (1934).

1/5 Mol Schwefelkohlenstoff (15 g) zugetropft; man sorgte dafür, daß die Temperatur nicht über 20° stieg.

Anderseits wurde 1/5 Mol Chloressigsäure (19 g) mit Natriumhydroxyd neutralisiert und die Lösung auf 100 ccm verdünnt.

Die beiden Lösungen wurden gemischt, wodurch die Reaktion unter Wärmeentwicklung stattfand. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung filtriert und die Säure mit konz. Salzsäure freigemacht. Die Säuren scheiden sich gewöhnlich ölig aus, krystallisieren aber bald beim Stehen in Eis.

Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure, $(CH_3)_2N.CS.SCH_2COOH$

Weiße Nadeln aus Benzol. Ausbeute 94%. Schmp. 144°. Gef.: N 7,85 (Kjeldahl), Äq. = 179,4 (Titrierung mit NaOH; Indicator Phenolphthalein). Ber.: N 7,81, Äq. = 179,2.

Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure, $(C_2H_5)_2N.CS.SCH_2COOH$

Weiße Krystalle aus Benzol. Ausbeute 96%. Schmp. 89°. Gef.: N 6,75, Äq. = 207,1. Ber.: N 6,76, Äq. = 207,3.

Di-n-butyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure, $(C_4H_9)_2N.CS.SCH_2COOH$

Ausbeute an Rohprodukt 95%. Sehr leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Umkrystallisation aus Ligroin. Schmp. 69°. Gef.: N 5,34. Ber.: N 5,32.

4,4-Dimethyl-thiosemicarbazid, $C_3H_9N_3S$

9 g Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure werden in 25 ccm 2n-NaOH gelöst; die Lösung wird mit 5 ccm Hydrazinhydrat versetzt und 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung scheidet beim Abkühlen farblose Krystalle des Thiosemicarbazids aus; ein wenig mehr wird beim Einengen der Lösung erhalten. Das Rohprodukt wird mit 10 ccm Alkohol ausgekocht, und die beim Abkühlen der Alkohollösung ausgeschiedene Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3,2—3,4 g = 53—56%. Schmp. 156—157°. Ziemlich löslich in Alkohol und in Wasser. Gef.: N 35,3 (Mikro-Dumas). Ber. N 35,2.

Beim Auskochen des Rohprodukts mit Alkohol bleibt oft etwas Thiocarbohydrazid ungelöst. Schmp. 174, nach Umkrystallisation aus Wasser. Gef.: N 52,5. Ber.: N 52,7.

4,4-Diäthylthiosemicarbazid, $C_5H_{13}N_3S$.

1. 10,4 g Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-NaOH + 5 ccm Hydrazinhydrat. Ausbeute 2,8—3,0 g = 38—41%. Weiße Nadeln (aus Wasser). Schmp. 84—85° Recht leichtlöslich in Alkohol und Wasser. Gef.: N 28,1 Ber.: N 28,5.

2. 1,5 g Diäthyl-thiocarbamidsäure-chlorid werden portionenweise zu einer Lösung von 2 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol gesetzt. Die Lösung wird eben zum Sieden erhitzt, und der Alkohol dann bei Zimmertemperatur abgedampft. Der mit Krystallen durchsetzte Eindampfungsrest wird mit 20 ccm siedendem Wasser versetzt, die Lösung wird von reichlichen Mengen ölige, wasserunlösliche Bestandteile getrennt und in Eis gekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals aus Wasser unter Zusatz von aktiver Kohle umkrystallisiert. Ausbeute 0,2—0,3 g.

Gef.: N 28,2. Schmp. 84°. Die Identität dieses Präparats mit dem vorhergehenden wird auch durch dessen komplexchemisches Verhalten bewiesen.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany